

ORSAY
Série A
N° d'Ordre
559

ix archiv
du Centre de Recherches
CNRS. sous le N° **40 3895**

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

Le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Marc NATTA

Thèse : Contribution à l'étude de la diffusion des électrons par les excitations élémentaires.

Soutenue le 10 Décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. R. Castaing	Président
J. Friedel	} Examineurs
A. Authier	
L. Henry	

ORSAY
Série A
N° d'Ordre
559

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES D'ORSAY

Université de Paris

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Marc NATTA

Thèse : Contribution à l'étude de la diffusion des électrons par les
excitations élémentaires.

Soutenue le 10 Décembre 1969 devant la Commission d'examen.

MM. R. Castaing	Président
J. Friedel	} Examineurs
A. Authier	
L. Henry	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552221_0004

A Geneviève et Véronique



Remerciements

Ce travail a été effectué pendant un séjour prolongé au Laboratoire de Physique des Solides de la Faculté des Sciences d'Orsay. Qu'il me soit permis de remercier le Professeur L. Néel, Directeur du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, qui a autorisé ce détachement.

Ma reconnaissance va en tout premier lieu, au Professeur J. Friedel qui m'a accueilli dans son laboratoire d'Orsay, et m'a souvent fait profiter de son temps précieux et de ses très utiles conseils et corrections.

Plusieurs des idées contenues, en particulier, dans le second chapitre proviennent des nombreuses et premières discussions dont m'a fait bénéficier le Professeur R. Castaing. Je l'en remercie très vivement.

Je remercie également le Professeur L. Henry, à qui on doit l'existence du filtre de vitesse dont celle de cette thèse est largement tributaire, ainsi que Monsieur P. Henoc pour les fréquentes et amicales discussions que nous avons eues ensemble.

Je dois également beaucoup aux Professeurs B. Dautreppe et B. Dreyfus qui m'on très utilement conseillé et aidé pour mes débuts à Grenoble.

Enfin je remercie tous les camarades de ce laboratoire qui m'ont aidé dans mon travail et en particulier G. Toulouse, P. Joyes et R. Reich.

Mesdames Lanouzière et Thaissen ainsi que Monsieur A. Saint Martin ont permis la réalisation matérielle de cette thèse. Je les en remercie beaucoup.

Plan d'ensemble

INTRODUCTION		1
CHAPITRE I	Généralités - Diffraction des électrons. Principe des Expériences de Microscopie électronique à filtrage de vitesse.	4
CHAPITRE II	Diffusion quasi-élastique des électrons en Microscopie électronique.	17
CHAPITRE III	Etude des modes de plasmons localisés.	68
CONCLUSION D'ENSEMBLE		119
APPENDICES	A,B,C,D,E,F,G,H.	

ERRATUM

<u>Page</u>	<u>ligne ou formule</u>	<u>lire :</u>	<u>au lieu de :</u>
19	14 ou 16	polarisation $\vec{\epsilon}_{q,\lambda}$	
	20	composante $\vec{q}_{\perp}$	
21	11	$\langle \sum_{R_i} v(\vec{r}-\vec{R}_i) \rangle$	$\langle \sum_{R_{io}} v(\vec{r}-\vec{R}_{io}) \rangle$
30	fin de page	$S_L^2 (\cos^2$	$S_L (\cos^2$
31	1	figure 19	figure 18
58	3	variation de θ_D	
	19	$\frac{\Delta V}{V} = 10^{-6}$	$\frac{\Delta V}{V} = 10^{-8}$
85	formule 25	$\langle \vec{k} \dots \vec{k}' \rangle$	$\langle k \dots k' \rangle$
87	bas de page	$i_{\ell}(Z) = \sqrt{\pi/2Z} I_{\ell+1/2}(Z)$	
106	formule (67)	$\forall$	h

I N T R O D U C T I O N

La diffusion des électrons est un outil précieux pour la connaissance de la matière. L'exemple le plus fameux en est certainement l'expérience de Davidson et Germer (1923), répétée maintenant quotidiennement avec la microscopie électronique.

L'électron, à la traversée de la matière subit généralement un ralentissement. L'étude présentée ici a été inspirée par les travaux expérimentaux de microscopie électronique à filtrage d'énergie qui permettent de faire des images avec des électrons rapides ayant subi un changement d'énergie connu par excitations dans l'échantillon. Nous avons limité notre ambition aux électrons ayant des énergies de l'ordre de 100 Kev, énergies qui sont celles des expériences actuelles. Du point de vue théorique, cette limitation introduit une simplification importante car on peut se contenter d'un petit nombre d'ondes planes (deux ou trois) pour décrire de façon correcte la diffusion élastique des électrons par le cristal parfait. Au contraire pour les électrons lents (énergies inférieures à quelques centaines d'électron-volts) la nécessité de représenter l'onde diffusée élastiquement par un nombre important d'ondes planes, constitue déjà un problème qui n'est pas encore résolu de façon satisfaisante à ce jour. La même difficulté, avec en plus celle des corrections relativistes, risque de se poser dans l'interprétation des expériences futures de microscopie électronique à haute énergie (~ 1 Mev) avec filtrage de vitesse.

Les expériences actuelles, ainsi que leur interprétation théorique, sont intéressantes à plusieurs titres.

- Une partie des électrons formant les images électroniques a subi diverses pertes d'énergie. Ceci introduit un changement (le plus souvent affaiblissement) du contraste, car un électron diffusé inélastiquement forme une figure qui n'est plus forcément la même. En éliminant les électrons donnant un contraste médiocre, nul ou même inversé on peut espérer améliorer les clichés.

- Dans un échantillon hétérogène, en sélectionnant, une perte d'énergie caractéristique d'un de ses composants, on fait apparaître ce dernier à l'exclusion du reste. C'est ainsi que l'on peut distinguer, par exemple, les précipités dans les alliages. A un stade plus raffiné on pourrait envisager la résolution de structures moléculaires compliquées en séparant les pertes associées aux vibrations localisées des liaisons chimiques.

- Le contraste est le résultat de la combinaison des amplitudes de plusieurs ondes. Son étude donne des renseignements supérieurs à ceux de l'intensité globale. Nous pouvons ainsi remonter à des paramètres physiques peu accessibles par ailleurs, ou encore faire le choix, ou la part, entre plusieurs approximations. C'est en cela que cette technique peut concurrencer la diffusion des neutrons qui reste le moyen le plus efficace de l'étude des excitations élémentaires.

Après les trois premiers paragraphes du chapitre I qui sont une introduction à la diffusion élastique des électrons, c'est à dire aux diverses théories du contraste, c'est sur ce troisième aspect que nous porterons notre effort.

Les pertes d'énergies ont des origines très diverses. Plusieurs types d'excitations peuvent être produites simultanément par le même électron; d'ailleurs la notion d'excitation correspond à une diagonalisation partielle de l'Hamiltonien total, les termes restants constituant les interactions entre les diverses excitations. Les excitations peuvent être séparées en deux catégories, dont nous donnerons des exemples.

- *les excitations délocalisées* : phonons, excitations individuelles d'électrons, plasmons, magnons, excitons.

- *les excitations localisées* : excitations individuelles d'électrons dans les couches profondes, phonons ou magnons localisés, excitons.

Cette distinction en deux catégories est encore arbitraire : une excitation localisée peut se propager de site en site. On peut dire que l'excitation est localisée si le temps de survol du site par l'électron est supérieur au temps de présence de l'excitation sur le site.

Bien qu'il soit toujours possible de trouver un couplage entre le mouvement d'un électron et une excitation, nous avons limité notre étude aux excitations pour lesquelles ce couplage est le plus efficace et dont le caractère est assez général pour s'appliquer au maximum de corps.

Nous avons étudié :

1. *Les phonons*
2. *Les excitations individuelles dans la bande de conduction*
3. *Les plasmons*

Dans la gamme de zéro à vingt électron-volts, ce sont pratiquement les seules excitations qui influencent le mouvement des électrons rapides. Avec les filtres actuels il est très possible de séparer les pertes par plasmons dont l'énergie est de l'ordre d'une dizaine d'électron volts, par contre il est encore impossible de séparer les pertes par phonons, qui sont des quelquescentièmes d'électron-volt, et de former en même temps une image électronique. Les pertes par excitations individuelles d'électrons de conduction existent dans toute cette gamme d'énergie; bien que leur étude soit faite habituellement simultanément avec celle des plasmons, par l'intermédiaire de la constante diélectrique $\epsilon(q, \omega)$ du gaz d'électron de conduction, nous l'incluerons dans un paragraphe du chapitre II consacré à l'étude des excitations quasi-élastiques.

Le chapitre III traite des plasmons localisés. La diffusion par les plasmons de volume étant bien comprise, nous avons centré l'étude sur les plasmons de surface et les plasmons de volume dans le cas où la densité électronique n'est pas constante.

Notons que d'une façon générale la microscopie électronique qui sévit nécessairement sur des lames minces nous amène tout naturellement à étudier les modes d'excitations localisés. Il est d'ailleurs assez artificiel de faire dans une lame mince la séparation entre les modes de volume et ceux de surface.

CHAPITRE I

Généralités . Diffraction des Electrons.

Principes des Expériences de Microscopie électronique à filtrage de vitesse.

PREMIERE PARTIE - Généralités - Diffusion élastique des électrons dans le cristal parfait.

- 1) Hamiltonien du problème
- 2) Choix du potentiel V, potentiel optique.
- 3) Théorie dynamique - Approximation à deux ondes.
 - a) Surface de dispersion à deux ondes.
 - b) Conditions aux limites.

DEUXIEME PARTIE - Principe des Expériences de Microscope Electronique à filtrage de vitesse : principe des calculs de l'intensité diffusée.

C H A P I T R E I

GENERALITES - DIFFRACTION DES ELECTRONS

PRINCIPE DES EXPERIENCES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A FILTRAGE DE VITESSE

PREMIERE PARTIE. Généralités- Diffusion élastique des électrons dans le cristal parfait.

Nous ne rappellerons pas les différentes théories existantes du contraste en microscopie électronique⁽¹⁾; nous restreindrons ces rappels aux éléments nécessaires à la compréhension du texte. La diffusion élastique des électrons par le cristal parfait est encore appelée diffraction.

1°) Hamiltonien du problème.

Le système comprend deux éléments :

- le faisceau d'électrons incidents dont chaque électron, d'impulsion $\hbar \vec{K}$, peut être représenté par une onde qui s'écrit avant le cristal :

$$\langle \vec{r} | \vec{K} \rangle = \exp i \vec{K} \cdot \vec{r}, \text{ et obéit à l'équation (1)}$$

$$T | K \rangle = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} | K \rangle \quad (1')$$

- le cristal, constitué de N atomes neutres (coordonnée R_i , charge positive $Z_i e$, masse M_i , Z_i électrons) dont l'Hamiltonien est, si l'on s'en tient aux interactions coulombiennes :

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} + \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{r_i, R_j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|}$$

L'électron incident interagit avec le cristal par le potentiel coulombien :

$$V_C(\vec{r}, \vec{r}_j, \vec{R}_i) = \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r}_j|} - \sum_i \frac{Z_i e^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (3)$$

L'Hamiltonien H_0 possède des états propres $|I\rangle$.

Au temps $t = -\infty$ le système est dans l'état $|\vec{K}\rangle |I\rangle$. Les processus élastiques sont ceux pour lesquels l'état final pour $t = +\infty$ est de la forme

$|\psi(+\infty)\rangle = e^{i\phi} |\vec{K}'\rangle |I\rangle$, où ϕ est un scalaire et $|\vec{K}\rangle$ est une combinaison linéaire d'ondes planes d'énergie $\frac{\hbar^2 K^2}{2m}$. Sous les formes (2) et (3) les hamiltoniens ne peuvent être étudiés directement. C'est l'objet de la Physique des Solides de diagonaliser partiellement l'Hamiltonien (2). Les diverses théories du contraste se sont appliquées à tenir compte du potentiel V_C .

D'une façon générale nous ne traiterons qu'une seule excitation à la fois, ce qui nous permettra de réécrire l'Hamiltonien total $H_T = H_0 + V_C + T$ sous la forme :

$$H_T = H_e(\vec{r}) + H_C(\{\alpha\}) + V_I(\vec{r}, \{\alpha\}) \quad (4)$$

$H_e(\vec{r})$ est l'hamiltonien de l'électron incident à l'intérieur du cristal, écrit pour le cristal parfait en supposant que l'on peut définir un potentiel à un électron $V(r)$:

$$H_e(\vec{r}) = - \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \quad (5)$$

$H_C(\{\alpha\})$ représente l'hamiltonien H_0 du cristal diagonalisé pour le type d'excitations considérées. $\{\alpha\}$ est l'ensemble des variables correspondantes.

$V_I(r, \{\alpha\})$ représente l'interaction de l'électron incident, dont le mouvement est déjà modifié par $V(\vec{r})$, avec les excitations considérées.

Le choix de $H_e(\vec{r})$ est évidemment unique et ne dépend pas du type d'excitations étudiées. Nous précisons donc d'abord $V(r)$.

2°) Choix du potentiel V , potentiel optique.

L'analyse de la diffusion des électrons est abordée de deux façons différentes : la théorie optique ou cinématique de la diffusion, analogue à la théorie de Bragg de la diffusion des rayons X, et la théorie dynamique. Si ces deux théories ne comportaient pas d'approximations, elles devraient quant aux diffusions élastiques conduire au même résultat.

L'approximation habituelle de la théorie cinématique consiste à écrire que l'onde diffusée a pour amplitude la somme des amplitudes des ondes diffusées par chaque atome, avec un facteur de structure $f(\theta)$, calculées en ne tenant compte que de l'onde incidente $\langle \vec{r} | \vec{K} \rangle$. La théorie cinématique néglige donc les diffusions multiples mais elle ne suppose rien sur le calcul de l'amplitude de diffusion $f(\theta)$.

La théorie dynamique de Bethe ⁽²⁾ tient compte des diffusions multiples. Comme il est possible d'effectuer des calculs à la machine avec un nombre d'ondes aussi élevé que l'on veut, cette théorie est en principe parfaite à condition d'admettre l'existence d'un potentiel à un électron $V(r)$. En fait étant traitée dans l'approximation de Hartree elle néglige, tous les effets dynamiques que succite la traversée d'un électron dans un milieu non rigide. Le potentiel de Hartree est :

$$V_H(\vec{r}) = \langle I | V_I(\vec{r}, \vec{r}_j, \vec{R}_i) | I \rangle \quad (6)$$

La diffusion élastique d'un électron par un atome isolé peut être décrite par un potentiel effectif appelé potentiel optique ^{(3),(4)}, qui dépend de la vitesse de l'électron; sa partie réelle décrit la section efficace de diffusion et sa partie imaginaire l'absorption de l'onde due à la diffusion inélastique.

Dans la théorie dynamique, l'électron est en fait soumis à un potentiel effectif qui est en première approximation la somme des potentiels optiques de chaque atome : ceci suppose que l'on tient compte dans la définition de ce potentiel des effets des liaisons chimiques car l'atome n'est plus seul. Mais cela suppose aussi que le potentiel optique de chaque atome ne dépend que de l'énergie de l'électron et non de sa fonction d'onde : en effet l'onde arrivant au site $\vec{R}_i$

n'est plus une onde plane mais a déjà subi les diffusions multiples de tous les autres atomes y compris l'atome $\vec{R}_1$. Cependant comme on peut écrire l'onde comme une somme limitée d'ondes planes d'énergies proches de E_k , le potentiel optique demeure sensiblement le même pour chaque onde plane, et ceci doit être vrai.

L'introduction du potentiel optique imaginaire fait comprendre la théorie dynamique phénoménologique avec absorption ⁽⁵⁾.

La partie réelle du potentiel comprend en plus du potentiel de Hartree, le potentiel de polarisation. Ce dernier est faible pour les vitesses grandes; il ne peut alors être évalué simplement que pour les distances $\vec{r}$ grandes ($V_{\text{pol}}(r) = -\frac{\alpha}{r^4}$). La détermination théorique du potentiel optique pour les atomes est du ressort de la physique atomique et sort du but de ce travail. Néanmoins à cause de sa rapide décroissance avec r , son influence sera surtout sensible sur la transformée de Fourier $V(\vec{q})$ de $V(r)$ pour les faibles vecteurs $\vec{q}$, là où justement la détermination de $V(\vec{q})$ dans l'approximation de Hartree par l'approximation du champ self-consistent ou celle de Thomas Fermi, présente le plus d'incertitudes.

Dans les corps ferromagnétiques les électrons sont aussi soumis à une induction magnétique. Dans les conditions des expériences qui seront discutées, l'angle auquel les électrons dévient est inférieur au centième de l'angle de Bragg. Nous négligerons l'effet du champ magnétique.

Enfin l'électron incident étant indiscernable de ceux de l'échantillon et doté d'un spin, il subit un potentiel d'échange, dont la transformée de Fourier est inversement proportionnelle à son énergie*. Pour les électrons rapides (10^5 e.v) ce potentiel est négligeable.

En définitive nous supposerons que l'on peut décrire l'interaction avec le cristal parfait par un potentiel à un corps $V(\vec{r})$ effectif, somme non connue des potentiels de Hartree et de polarisation.

* Pour que ceci soit vrai il faut toutefois que les transformées de Fourier des fonctions d'ondes des états électroniques soient faibles pour les vecteurs d'ondes correspondant aux énergies des électrons incidents.

3°) Théorie dynamique. Approximation à deux ondes.

Bien que la théorie dynamique s'applique avec succès aux cristaux présentant des fautes, nous limiterons les rappels au cas où les atomes occupent les sites R_{i0} d'un réseau parfait.

L'échantillon C est supposé parallélipédique d'épaisseur d, de surface S, monocristallin et monoatomique avec un seul atome par maille réduite pour la simplicité de l'exposition (Fig. 1). Les notations sont les suivantes :

$\vec{R}_i$: coordonnées les atomes du cristal

$\vec{R}_{i0}$: coordonnées à l'équilibre

$\vec{r}$: coordonnée de l'électron-incident

N : nombre d'atomes

$\bar{\omega} = \frac{Sd}{M}$: volume atomique

Le potentiel $V(r)$ nul à l'extérieur du cristal est pris à l'intérieur comme la somme des potentiels $v(\vec{r} - \vec{R}_{i0})$ centrés sur chaque atome (i). Il faut remarquer que $v(r)$ n'est pas le potentiel de l'atome libre :

$$\begin{aligned} V(\vec{r}) &= \sum_{R_{i0} \in C} v(\vec{r} - \vec{R}_{i0}) = \frac{\bar{\omega}}{(2\pi)^3} \sum_{R_{i0}} \int d^3k v(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_{i0})} \\ &= \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot \vec{r}} v(\vec{g}) \end{aligned} \quad (7)$$

$\{g\}$ est l'ensemble des vecteurs du réseau réciproque. $v(\vec{g})$ est relié au facteur de structure atomique f des centres diffusant par :

$$v(\vec{g}) = \frac{2\pi}{\bar{\omega}} \frac{\hbar^2}{m} f(\vec{g}) \quad (8)$$

La fonction d'onde électronique représentant le faisceau incident d'électrons monocinétiques de vitesse $\vec{v} = \frac{h\vec{k}}{m}$, de densité volumique unité est aisément calculable avec la théorie dynamique de Bethe^(1,2); elle s'écrit avant le cristal :

$$\langle \vec{r} | \vec{K} \rangle = e^{i\vec{K} \cdot \vec{r}} \quad (9)$$

et dans le cristal

$$\langle \vec{r} | \vec{K} \rangle = \sum_{\{g,j\}} C_k(g,j) \exp i(\vec{k} + \Delta\vec{k}_j + \vec{g}) \cdot \vec{r} \quad (9')$$

Pour calculer les coefficients $C_k(g,j)$ et les vecteurs $\Delta\vec{k}_j$ on résoud d'abord le système d'équations linéaires qui donne les coefficients $C_g(\Delta k)$ des ondes de Bloch du cristal infini.

$$\{K^2 - (\vec{k} + \Delta\vec{k} + \vec{g})^2\} C_{\vec{k}}(\Delta k) - \frac{2m}{h^2} \sum_{\vec{h}} V_{\vec{h}} C_{\vec{k}-\vec{h}}(\Delta k) = 0 \quad (10)$$

Les coefficients $C_k(g,j)$ sont ensuite calculés à partir des $C_g(\Delta k_j)$ en raccordant l'onde incidente aux ondes de Bloch. Les vecteurs $\Delta\vec{k}$ sont perpendiculaires aux faces S. En pratique on prend $\vec{k}$ peu différent de $\vec{K}$, et on doit se limiter à un nombre N d'ondes. Les ensembles $\{g\}$ et $\{j\}$ sont alors d'ordre N; il y a N ondes de Bloch différentes et les coefficients $C_k(g,j)$ sont déterminés de façon unique. La théorie est alors dite à N ondes.

De même le faisceau $\vec{L}$ observé a pour fonction d'onde après le cristal

$$\langle \vec{r} | \vec{L} \rangle = e^{i\vec{L} \cdot (\vec{r}-\vec{d})} \quad (11)$$

si bien que cette fonction doit être à l'intérieur du cristal :

$$\langle \vec{r} | \vec{L} \rangle = \sum_{\{g',j'\}} C_{\vec{k}}(g',j') \exp i(\vec{k} + \Delta\vec{k}_{j'} + \vec{g}') \cdot (\vec{r}-\vec{d}) \quad (11')$$

Nous illustrerons ces opérations avec l'approximation à deux ondes qui peut se traiter littéralement et qui est bien souvent suffisante pour décrire les phénomènes exposés dans la suite du texte. Ceci nous donnera également l'occasion de préciser les notations utilisées.

Si on s'en tient à deux ondes, c'est à dire un seul vecteur non nul $\vec{g}$ du réseau réciproque, le système (10) s'écrit, en posant $U = 2m \hbar^{-2} V$:

$$\begin{aligned} \left[K^2 - U_0 - (\vec{k} + \Delta\vec{k})^2 \right] C_0(\Delta\vec{k}) - U_{-g} C_g(\Delta\vec{k}) &= 0 \\ \left[K^2 - U_0 - (\vec{k} + \Delta\vec{k} + \vec{g})^2 \right] C_g(\Delta\vec{k}) - U_g C_0(\Delta\vec{k}) &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

a) Surface de dispersion à deux ondes.

Le problème est de révolution par rapport à l'axe $\vec{OG}$; nous pouvons donc le traiter dans un plan contenant cet axe.

Posons $\chi^2 = K^2 - U_0$. Le vecteur $\vec{k} + \Delta\vec{k}$ qui est l'inconnue du problème doit annuler le déterminant du système (12).

$$\left((\vec{k} + \Delta\vec{k})^2 - \chi^2 \right) \left((\vec{k} + \Delta\vec{k} + \vec{g})^2 - \chi^2 \right) - U_g U_{-g} = 0 \quad (13)$$

Les vecteurs $\vec{k} + \Delta\vec{k}$ et $\vec{k} + \Delta\vec{k} + \vec{g}$ sont grands par rapport à leur différence car l'énergie des électrons incidents est grande (~ 100 Kev) par rapport au potentiel du cristal (10 ev); le système (13) peut se réécrire approximativement :

$$\left(|\vec{k} + \Delta\vec{k}| - \chi \right) \left(|\vec{k} + \Delta\vec{k} + \vec{g}| - \chi \right) = \frac{|U_g|^2}{4\chi^2} \quad (14)$$

Pour $U_g = 0$ le vecteur $\vec{k} + \Delta\vec{k}$ doit se trouver sur l'un des deux cercles de rayon χ et de centre O ou G, qui au voisinage de la position de Bragg se réduisent à deux droites faisant entre elle l'angle de Bragg $\theta_B \approx g/K$; soit $\vec{O'\eta}$, orientée parallèlement à $\vec{G}$, et $\vec{O'\xi}$ les bissectrices de ces deux droites.

Pour $U_g \neq 0$

Prenons l'origine K du vecteur $\vec{k}$ sur $\vec{O'\eta}$ (son extrémité étant en O) : la quantité $s = \overline{O'K} \operatorname{tg} \theta_B$ décrit l'écart à l'angle de Bragg.

Posons de plus $to^{-1} = \frac{|U_g|}{2\chi} \approx \frac{|U_g|}{2K}$

En prenant $\vec{\Delta k}$ parallèle à $\vec{O\zeta}$, l'équation (14) se réécrit :

$$\Delta k^2 - \frac{s^2}{4} = \frac{to^{-2}}{4} \quad (15)$$

Les deux racines $\Delta k^{(1)}$ et $\Delta k^{(2)}$ sont donc sur l'hyperbole d'asymptotes les deux droites $|\Delta k| = |s|$ et de grand axe to^{-1} . (Fig. 2).

La surface obtenue par révolution de cette hyperbole autour de $\vec{OG}$ représente le lieu des points où doit se trouver l'extrémité du vecteur $\vec{k} + \vec{\Delta k}$ pour que le système (12) admette une solution non triviale

Nous utiliserons les notations suivantes :

$$\begin{aligned} W &= to \, s \\ \sigma &= to^{-1} \sqrt{1 + W^2} \\ \xi_g &= 2\pi \, to \end{aligned} \quad (16)$$

b) Conditions aux limites.

Il faut raccorder à la surface du cristal l'onde incidente $\langle \vec{r} | \vec{K} \rangle = \exp i \vec{K} \cdot \vec{r}$, avec d'une part une onde réfléchie :

$$\langle \vec{r} | \vec{K}_r \rangle = A \exp - i \vec{K} \cdot \vec{r} + B \exp - i (\vec{K} - \vec{g}) \cdot \vec{r}$$

et les ondes de l'intérieur du cristal définies en paragraphe précédent a.

Nous ne rappellerons le résultat que lorsque l'observation se fait en transmission, et de plus la normale $\vec{v}$ à la surface est pratiquement perpendiculaire à $\vec{g}$. Le raccordement des ondes à la surface exige que l'on raccorde les valeurs des fonctions, mais aussi leurs dérivées normales. Quand l'énergie des électrons incidents est grande on ne fait pas une grande erreur en considérant que l'onde est entièrement transmise ($A = B = 0$) et en ne tenant plus compte de la condition sur les dérivées normales.

Le raccordement des valeurs des fonctions entraîne que les vecteurs $\vec{k} + \Delta\vec{k}$ ont leurs origines sur la normale $\vec{v}$ à la surface S menée à partir de l'origine de $\vec{k}$.

Quand $\vec{g}$ est pratiquement parallèle à la surface S, on peut comme précédemment fixer l'origine de $\vec{k}$ à l'intersection de $\vec{v}$ avec $O\vec{\eta}$: ceci détermine alors les deux vecteurs réels $\Delta\vec{k}^{(1)}$ et $\Delta\vec{k}^{(2)}$ que l'on peut décrire avec le même paramètre s. Nous poserons alors :

$$\Delta\vec{k} = \Delta\vec{k}^{(2)} = -\Delta\vec{k}^{(1)} \quad (17)$$

$$\Delta k = \frac{1}{2t_0} \sqrt{1 + t_0^2 s^2}$$

Les coefficients des ondes doivent obéir au système (12) et aux conditions :

$$c_o(\Delta k^{(1)}) + c_o(\Delta k^{(2)}) = 1 \quad (18)$$

$$c_g(\Delta k^{(1)}) + c_g(\Delta k^{(2)}) = 0$$

Ceci donne finalement la forme suivante de l'onde $\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle$ à l'intérieur du cristal :

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\epsilon=\pm 1} \left| (1-\epsilon \frac{s(k)}{\sigma(k)}) e^{i(\vec{k}+\epsilon\Delta\vec{k})\vec{r}} + \frac{\epsilon}{t_0 \sigma(k)} e^{i(\vec{k}+\vec{g}+\epsilon\Delta\vec{k})\vec{r}} \right| \quad (19)$$

Les notations $s(\vec{k})$, $\sigma(\vec{k})$ indiquent que ces valeurs sont relatives à $\vec{k}$. De même l'onde sortante dans la direction $\vec{L}$, qui s'écrit après le cristal (avec $\vec{d}$ vecteur parallèle à OZ et égal à l'épaisseur) :

$$\langle \vec{r} | \vec{L} \rangle = e^{i\vec{L}(\vec{r}-\vec{d})} \quad , \quad (20)$$

s'écrit dans le cristal :

$$\langle \vec{r} | \vec{L} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\epsilon'=\pm 1} \left[(1-\epsilon' \frac{s(\ell)}{\sigma(\ell)}) e^{i(\vec{\ell}+\epsilon'\Delta\vec{\ell})(\vec{r}-\vec{d})} + \frac{\epsilon'}{t_0 \sigma(k)} e^{i(\vec{\ell}+\vec{g}'+\epsilon'\Delta\vec{\ell})(\vec{r}-\vec{d})} \right] \quad (21)$$

Dans la position de Bragg $s = 0, \sigma = t_0^{-1}$ l'onde transmise directement (champ clair) a pour intensité

$$|\psi_0|^2 = \cos^2 \Delta\vec{k} \cdot \vec{d} \quad (22)$$

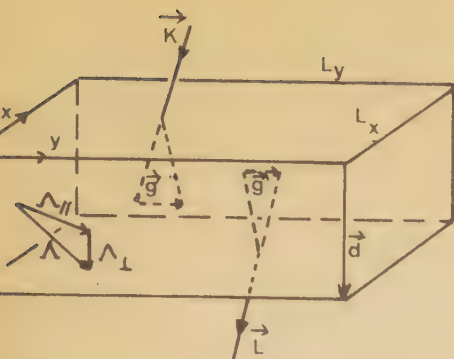


Fig. 1 : Conditions aux limites, figurées ici dans le cas de l'approximation à deux ondes. L'onde incidente $\vec{K}$ proche d'une position de Bragg $\vec{g}$ subit la réflexion $\vec{g}$ et se raccorde avec 4 ondes (Fig. 2). L'opérateur sélectionne l'onde sortante $\vec{L}$ au moyen d'un diaphragme (Fig. 4) et d'un filtre (Fig. 3).

Cette onde a subi une perte d'énergie par excitation et se

raccorderait dans le cristal avec 4 autres ondes, étant proche de la réflexion $\vec{g}'$.

Le vecteur $\vec{\Lambda} = \vec{\Lambda}_{//} + \vec{\Lambda}_{\perp}$ schématise le libre parcours moyen de l'excitation correspondante.

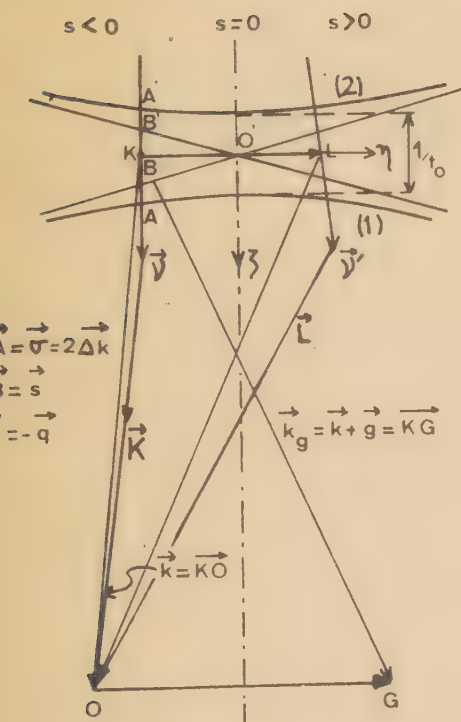


Fig. 2 : Théorie dynamique à deux ondes.

Le rayon incident $\vec{K}$ se raccorde à la surface d'entrée de normale $\vec{v}$ avec les 4 ondes $\vec{AO}$, $\vec{A'O}$, $\vec{AG}$, $\vec{A'G}$. Les origines A et A' sont situées sur une surface de révolution autour de OG dont la section droite est une hyperbole. Les coefficients de ces ondes sont déterminés par les paramètres S et

$$to^{-1} = \frac{\sqrt{2}K}{2m v(g)} \quad , \quad \sigma = to^{-1} \sqrt{1 + to^2 S^2}$$

Cette figure schématise aussi, dans le cas particulier où $\vec{g}' = \vec{g}$ et la perte d'énergie est faible, la transition inélastique du vecteur impulsion $\vec{K}$ au vecteur $\vec{L} = \vec{K} + \vec{q}_{//}$ dont les surfaces de dispersion sont alors pratiquement

confondues. De façon générale les deux paramètres supplémentaires définissant $\vec{L}$ sont S' et $to^{-1} = \sqrt{2}K/2m v(g')$. L'onde $\vec{L}$ se raccorde à la surface de sortie de l'échantillon, de normale $\vec{v}'$.

En fonction de l'épaisseur d , cette intensité présente donc des maxima avec la période $\xi_g = 2\pi \text{ to.}$

La quantité ξ_g est appelé distance d'extinction elle dépend :

- de la vitesse des électrons incidents
- du corps étudié
- de la réflexion $\vec{g}$ choisie

A condition de connaître $V(g)$, elle se calcule aisément avec la formule

$$\xi_g = 2\pi \frac{h^2 K}{2m V(g)} \quad (23)$$

Dans l'aluminium pour la réflexion (111) et des électrons de 100 Kev:
 $\xi_g = 556 \text{ Å.}$

Remarquons enfin que si on ne peut pas écrire entre les états $|\vec{K}\rangle$ et $|\vec{L}\rangle$ ainsi définis la relation $\langle \vec{L} | \vec{K} \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{K} - \vec{L})$, cette relation est satisfaite entre deux ondes entrantes ou sortantes; par exemple :

$$\langle \vec{L}' | \vec{L} \rangle = (2\pi)^3 \delta(\vec{L} - \vec{L}')$$

L'utilisation de cette norme dans le spectre continu des états $|\vec{L}\rangle$ va nous servir dans la seconde partie de ce chapitre I.

DEUXIEME PARTIE. Principe des expériences de microscopie électronique à filtrage de vitesse : principe des calculs de l'intensité diffusée.

La théorie dynamique permet d'expliquer correctement les contrastes que l'on observe sur les lames minces cristallines. Cependant une partie des électrons qui viennent impressionner la plaque photographique a été diffusée inélastiquement. De nombreux auteurs cherchant à étudier l'influence de la diffusion inélastique sur la formation de ces contrastes, qui se traduisent notamment par l'apparition de franges d'égale épaisseur et de franges isoclines, ont montré que les images formées au moyen du rayonnement diffusé inélastiquement présentent un contraste analogue à celui que produit le rayonnement principal^(6,7,8,9).

La figure 3 présente le schéma de principe des expériences réalisées avec le filtre de vitesse de Castaing et Henry⁽⁷⁾.

Les électrons monocinétiques d'énergie E ($\sim 10^5$ ev), de vecteur impulsion $\hbar \vec{K}$ parallèle à l'axe du microscope, sont diffusés inélastiquement ou élastiquement par l'échantillon. Un *diaphragme* placé dans le plan focal d'une lentille (Fig. 4) ici située immédiatement après l'échantillon, permet de ne conserver que les électrons ayant subi une diffusion d'un angle $\Delta\theta$. Un *filtre de vitesse* permet de garder uniquement les électrons ayant subi une perte ou un gain d'énergie $\hbar\omega$, avec une incertitude $\hbar\Delta\omega$.

Pour les pertes d'énergie de l'ordre de quelques dizaines d'électronvolts, l'angle $\Delta\theta$ se traduit par un changement $\hbar \vec{q}$ dans l'impulsion des électrons pratiquement perpendiculaire à la direction incidente. Nous pouvons alors écrire $|\vec{q}| = K \Delta\theta$. Nous dirons que la diffusion est une diffusion $(\omega, \vec{q})$.

Les électrons ainsi filtrés sont ensuite utilisés pour former une image ou un diagramme de diffraction.

Le principe du calcul de l'intensité diffusée découle immédiatement de celui des expériences qui sont en quelque sorte des expériences de Heisenberg. Les conditions de l'observation (Fig. 3 et 4) reviennent à prendre les états finaux

dans un angle $\Omega = \pi \delta^2 / 4 f^2$ (où δ est le diamètre du diaphragme et f la distance focale de l'objectif); de plus l'énergie de l'électron sortant est connue avec l'incertitude $\hbar \Delta \omega$. Soit donc $D(L)$ le domaine de variation correspondant à ces conditions.

Désignons par $|I\rangle$ et $|F\rangle$ les états initiaux et finaux du cristal, avec les énergies correspondantes E_I et E_F telles que

$$H_C |I\rangle = E_I |I\rangle \quad \text{et} \quad H_C |F\rangle = E_F |F\rangle$$

L'intensité au point $\vec{r}_0$ est alors :

$$I(\vec{r}_0) = \frac{1}{S} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{D(L)} \frac{d}{dt} \langle K | \langle I | U^\dagger(t,0) | L \rangle \langle L | U(t,0) | I \rangle | K \rangle d^3L \quad (25)$$

où l'opérateur $U(t,0)$ obéit dans la représentation interaction à l'équation intégrale ⁺ :

$$U(t,0) = 1 - i \int_0^t dt' \exp \{i(H_C + H_e)t'\} V_I \exp \{-i(H_C + H_e)t'\} U(t',0) \quad (26)$$

Au premier ordre de l'approximation de Born ceci donne la règle d'or de Fermi appliquée dans le cas d'un spectre continu d'états ⁽²²⁾.

$$I(\vec{r}_0) = \frac{1}{S} \int_{D(L)} \frac{d^3L}{(2\pi)^3} \sum_F \delta(E_K + E_I - E_L - E_F) | \langle K | \langle I | V_I | F \rangle | L \rangle |^2 \quad (27)$$

REMARQUE IMPORTANTE.

Cette formule n'est en fait correcte que dans le cas des excitations délocalisées dans la direction parallèle à la surface S , et pour une épaisseur d constante. Dans ce cas l'intensité est constante sur toute la surface et ne dépend pas du point $\vec{r}_0$. Elle dépend cependant encore de $\vec{d}$.

Pour un échantillon inhomogène les expériences, qui se traduisent par

+ Unités de Hartree $\hbar = e = m = 1$

des clichés photographiques, fixent le point d'impact de l'électron : les états $|\vec{L}\rangle$ devraient donc être quantifiés de façon différente. Cette démarche complique considérablement les calculs et de plus on doit alors s'occuper aussi de quantifier les états propres de H_0 dans un échantillon d'épaisseur variable : ceci n'est certainement pas chose aisée.

Les calculs seront donc effectués à épaisseur constante d et nous supposerons que le résultat, ainsi obtenu en fonction de d , est celui que donnerait un calcul exact dans l'échantillon d'épaisseur variable.

DEFINITIONS IMPORTANTES

En microscopie électronique à filtrage de vitesse on utilise souvent les expressions *transition intrabande* et *transition interbande* (Fig.5). Ces notions sont relativement impropres et ne sont que le sous-produit du calcul exact qui consiste à calculer l'Amplitude de probabilité de diffusion associée à une excitation de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{q}_{//} + \vec{q}_{\perp}$, soit $\langle \vec{K} | V_I(\vec{q}) | \vec{L} \rangle$, et à l'élever au carré.

Cette amplitude est la somme de plusieurs termes. Illustrons ceci dans le cas de l'approximation à deux ondes (Fig. 5); il a ainsi $4^2 = 16$ termes. Cependant on conçoit qu'à cause de la condition de conservation plus ou moins exacte du vecteur d'onde dans la direction perpendiculaire il y aura au moins 8 de ces termes qui seront négligeables. Ainsi si le vecteur $\vec{q}$ est sensiblement parallèle à la surface, il n'y aura que les 8 éléments de matrice correspondant à la même nappe de la surface de dispersion qui seront importants : on dit alors que le processus est intrabande. De même si le vecteur $\vec{q}$ a une composante perpendiculaire $\vec{q}_{\perp}$ correspondant sensiblement à l'écart entre les deux nappes on aura un processus inter-bandes. Nous réintroduirons ces notions au chapitre suivant. Bien qu'en toute rigueur elles soient impropres nous les utiliserons couramment.

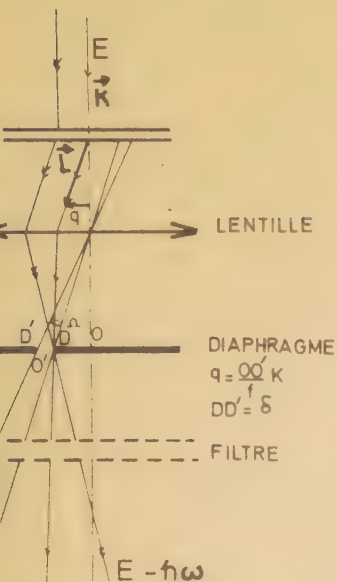


Fig. 3 : Schéma de principe des expériences de microscopie électronique à filtrage de vitesse.

Ce schéma correspond au montage Castaing et Henri.

Le faisceau incident $\vec{K}$, d'énergie E , est diffusé inélastiquement par l'échantillon.

Un diaphragme de diamètre δ placé dans le plan focal d'une lentille de distance focale f , sélectionne la direction des électrons sortants, diffusés ainsi d'un vecteur $\vec{q}_{//} = \frac{\vec{OO'}}{f} K$, avec l'incertitude $|\Delta q| = \frac{\delta}{f} K$.

Un filtre de vitesse détermine la perte d'énergie $\hbar\omega$, ce qui

fixe en même temps le vecteur $\vec{q}$. Cette perte $\hbar\omega$ est connue avec une incertitude $\hbar|\Delta\omega|$.

En pratique nous prendrons dans tout le texte (sauf indication contraire)

$$E = 80 \text{ kev} \quad \hbar|\Delta\omega| = 1 \text{ ev}$$

$$f = 3 \text{ mm} \quad \delta = 10 \mu$$

$$\delta = 10 \mu$$

Fig. 4. : Diaphragme dans le plan

focal. Dans le plan focal de la lentille les vecteurs $\vec{K}$, $\vec{K}+\vec{g}$, $\vec{K}+\vec{q}$, correspondent au point O, G et Q.

L'indétermination $(\Delta\phi, \Delta q)$ sur le vecteur $\vec{q}$ est fonction du diamètre δ du diaphragme.

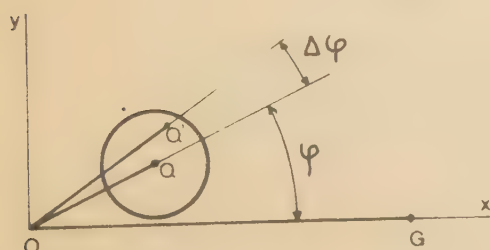
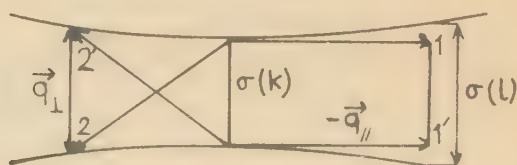


Fig. 5 : Transition intra et inter-bandes.

Ces transitions sont figurées ici dans le cas de la diffusion quasi-élastique $\hbar\omega < 1 \text{ ev}$: les deux surfaces de dispersion sont pratiquement confondues.

Transition intrabandes 1 et 1' : $q_{\perp} = 0$

Transition interbandes 2 et 2' : $|q_{\perp}| \geq 10^{-1}$



CHAPITRE II

ETUDE DES PERTES QUASI-ELASTIQUES PAR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

INTRODUCTION

A - CALCUL DE LA DIFFUSION THERMIQUE

- 1) Hamiltonien du problème adapté à la diffusion thermique.
 - a) Hamiltonien des électrons.
 - b) Hamiltonien phonon.
 - c) Hamiltonien d'interaction électron phonon.
- 2) Expression de l'intensité observée.
- 3) Intensité associée aux processus à un phonon.
 - a) Sommation sur R_{i0} .
 - b) Calcul de la probabilité de transition.
 - c) Sommation sur le nombre quantique perpendiculaire.
 - d) Notion de processus cohérent et incohérent.
- 4) Intensité relative dans l'approximation de Debye.
- 5) Résultats du calcul à deux ondes.
 - a) Potentiel de Nordheim.
 - b) Potentiel de Bloch.
 - c) Comparaison avec le calcul cinématique de Hall et Hirsch.
- 6) Influence de l'absorption.
- 7) Comparaison avec l'expérience. Premières conclusions.

B - THEORIE A DEUX ONDES DE LA DIFFUSION DES ELECTRONS PAR LES EXCITATIONS INDIVIDUELLES D'ELECTRON DE CONDUCTION

C - CALCULS NUMERIQUES A PLUSIEURS ONDES DE LA DIFFUSION THERMIQUE

- 1) Comparaison des Résultats à cinq ondes et à deux ondes.
 - a) Nickel.
 - b) Aluminium.
 - c) Conclusions sur la comparaison avec les calculs à deux ondes.
 - d) Influence de l'absorption anormale.
- 2) Influence du libre parcours moyen.
 - a) Introduction du libre parcours moyen.
 - b) Résultats.
- 3) Conclusion d'ensemble sur les calculs théoriques.

D - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

- 1) Comparaison des résultats.
- 2) Remarques et conclusion.
 - a) Remarques sur les facteurs de structure.
 - b) Phonons stationnaires.
 - c) Conclusion.

E - ETUDES DES PROCESSUS A DEUX PHONONS

- 1) Estimation de l'intensité associée au processus à deux phonons.
- 2) Résistivité associée aux processus à deux phonons.
 - a) Calcul de $P_{kk'}$, probabilité de transition de l'état $\vec{k}$ à l'état $\vec{k}'$.
 - b) Résistivité, calcul du temps de relaxation.
 - c) Estimation des processus Umklapp.
 - d) Correction due à la variation du facteur de Debye-Waller.
 - e) Analyse des courbes expérimentales. Effet de la dilatation.
Exemple de l'Etain blanc.
 - f) Résultats : influence du choix du pseudo-potentiel.
 - g) Conclusion.

C H A P I T R E I I

ETUDE DES PERTES QUASI-ELASTIQUES PAR

LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

INTRODUCTION

La plupart des expériences de microscopie électronique avec filtrage de vitesse a déjà été expliquée dans le cadre de la théorie dynamique, essentiellement selon les lignes indiquées dans la fin du chapitre précédent.

Howie⁽¹⁰⁾ a montré que si la portée des interactions était grande la prédominance des transitions intrabandes (Fig.5), était telle que le contraste était pratiquement aussi fort que dans le faisceau direct : c'est le cas de l'interaction coulombienne écrantée par une constante diélectrique $\epsilon(\vec{q}, \omega)$; la théorie de Howie explique bien le contraste observé dans la perte caractéristique plasmon des métaux. Fujimoto et Kainuma⁽¹¹⁾ ont montré que l'explication était générale : ceci leur a permis de donner une analyse des figures de Kikuchi pour les lames minces.

Takagi⁽¹²⁾, Hall et Hirsch⁽¹³⁾ ont calculé la diffusion thermique. D'après leurs résultats il était généralement admis que la diffusion thermique ne conservait pas la cohérence entre les ondes incidentes si bien que le rayonnement diffusé ne devait pas présenter de contraste.

Les expériences de Castaing, Henry et El-Hili⁽¹⁴⁾ sur l'aluminium ou l'oxyde de magnésium ont montré qu'un contraste de diffraction affaibli subsiste sur l'image lorsqu'elle est formée au moyen d'électrons diffusés quasi-élastiquement

(perte d'énergie inférieure à 1 ev) au voisinage des taches de Bragg; la finesse du filtrage en énergie n'est cependant pas suffisante pour séparer la diffusion inélastique de la diffusion élastique. Certains auteurs ⁽¹⁵⁾ ont attribué ce phénomène aux diffusions sur les impuretés de surface. Les expériences faites par Hénoc, Henry et Castaing sur l'oxyde de magnésium ou encore sur l'or ^(14,16,17) ou le Nickel ⁽¹⁸⁾ indiquent que cette dernière explication n'est pas suffisante. Trois faits le confirment :

- on peut vérifier qu'il n'y a pas de couche de surface en constatant l'absence de dédoublement de franges isoclines ⁽¹⁸⁾.
- l'intensité diffusée varie avec l'épaisseur selon une loi $A(T) \frac{d}{\xi g} e^{-\lambda d}$; ceci indique qu'il s'agit d'une diffusion de volume ⁽¹⁷⁾.
- l'intensité $A(T)$ croît avec la température T ⁽¹⁷⁾, ceci indique que la diffusion est d'origine thermique.

Pour les énergies faibles les seules diffusions possibles sont celles par les phonons ou les électrons de conduction. En analysant ces deux phénomènes ⁽¹⁹⁾, nous démontrerons dans ce chapitre II que la diffusion prépondérante est effectivement d'origine thermique, ainsi que l'indiquaient les expériences de Castaing, Henry, El Hili et Hénoc.

A - CALCUL DE LA DIFFUSION THERMIQUE

Le calcul est fait par la méthode des perturbations dépendant du temps. Il est donc nécessaire de préciser d'abord l'hamiltonien du problème (§ 1). La règle d'or de Fermi donnera ensuite le résultat formel au premier ordre en perturbation, dans le cas général (§ 2, 3, 4). Au paragraphe 5 nous rappellerons les résultats du calcul à deux ondes.

Disons tout de suite que le contraste donné par la théorie dépend beaucoup des hypothèses que l'on peut faire d'une part sur le potentiel d'interaction electron phonon, et d'autre part sur les caractéristiques des phonons. Ceci explique la diversité des résultats présentés.

1°) Hamiltonien du problème adapté à la diffusion thermique.

Il s'écrit :

$$H(\vec{r}, \vec{R}_{i0}, \vec{u}_i) = H_e(\vec{r}) + H_P(\vec{u}_i, \vec{R}_{i0}) + V_I(\vec{r}, \vec{R}_{i0}, \vec{u}_i) \quad (1)$$

Rappelons les notations

$$\vec{R}_i = \vec{R}_{i0} + \vec{u}_i \quad : \text{coordonnées des atomes du cristal}$$

$$\vec{R}_{i0} \quad \text{coordonnées à l'équilibre}$$

$$\vec{r} \quad \text{coordonnées de l'électron incident}$$

a) Hamiltonien des électrons

$$H_e(\vec{r}) = - \frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(\vec{r}) \quad (2)$$

Cet hamiltonien ainsi que ses fonctions propres ont été précisés au chapitre I, (paragraphe 1, 2, 3). Nous n'y reviendrons pas.

b) Hamiltonien phonon $H_P^{(20)}$

Par la transformation canonique :

$$\vec{u}_i = \sum_{\vec{q}, \lambda} \left(\frac{\hbar}{2N M \omega_{\vec{q}, \lambda}} \right)^{1/2} (a_{\vec{q}, \lambda} + a_{-\vec{q}, \lambda}^+) \varepsilon_{\vec{q}, \lambda} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{i0}} \quad (3)$$

où $a_{\vec{q}, \lambda}$ et $a_{\vec{q}, \lambda}^+$ représentent respectivement l'opérateur destruction ou création d'un phonon de vecteur impulsion $\vec{q}$, polarisation $\varepsilon_{\vec{q}, \lambda}$ et énergie $\hbar \omega_{\vec{q}, \lambda}$,

$H_P(\vec{u}_i, \vec{R}_{i0})$ devient :

$$H_P = \sum_{\vec{q}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{q}, \lambda} \left(n_{\vec{q}, \lambda} + \frac{1}{2} \right) \text{ où } n_{\vec{q}, \lambda} = a_{\vec{q}, \lambda}^+ a_{\vec{q}, \lambda} \quad (4)$$

Dans ce paragraphe A les N phonons sont quantifiés avec les conditions de Born-Von Kerman. En particulier la composante $\vec{q}$ perpendiculaire aux deux surfaces S prend les valeurs $v \frac{2\pi}{d}$, avec v entier. Il est intéressant de discuter

cette hypothèse par rapport à la quantification qui suppose que les phonons sont stationnaires dans la direction Oz. *Ceci est fait en Appendice A.*

La condition de phonons stationnaires dans la direction $\vec{Oz}$ suppose que deux composantes $\exp i(\vec{q}_{//} + \vec{q}_{\perp}) \cdot \vec{R}_{i0}$ et $\exp i(\vec{q}_{//} - \vec{q}_{\perp}) \cdot \vec{R}_{i0}$ sont cohérentes entre elles. Pour que ceci soit vrai partout il faut que le libre parcours moyen $\vec{\Lambda}$ ait une composante perpendiculaire $\Lambda_{\perp}$ supérieure à l'épaisseur d (Fig.1). Or ceci n'est sûrement pas vrai : dans l'aluminium ⁽⁸³⁾ à la température ambiante Λ est de l'ordre de 100 Å si bien que $\Lambda_{\perp}$ est de l'ordre de 10 Å.

Les conditions de Born Von Kerman qui ne supposent pas de cohérence entre deux composantes semblent donc adaptées à la situation réelle; *la conséquence immédiate de ce choix est que les processus interbandes sont incohérents.* Au paragraphe C nous essaierons d'estimer les conséquences de l'existence de ce libre parcours moyen fini en l'incluant dans les relations de conservation des vecteurs impulsions perpendiculaires.

Néanmoins nous verrons que les conditions de Born Von Kerman ne permettent pas d'expliquer entièrement les observations expérimentales, si bien que les conditions de quantification stationnaires qui, comme il est démontré en Appendice A, donnent de meilleurs résultats, ne doivent pas être complètement rejetées à posteriori bien qu'elles soient très probablement incorrectes à cause du libre parcours moyen fini des phonons.

Les états initiaux et finaux du cristal sont désignés par $|\{n_i\}\rangle$ et $|\{n_f\}\rangle$.

c) Hamiltonien d'interaction électron-phonon.

Le choix du potentiel d'interaction électron-phonon est d'une grande importance car il conditionne fortement le contraste calculé. Nous ferons deux choix possibles qui conduisent à des conclusions opposées.

α) Potentiel de Nordheim.

Ce modèle, encore appelé modèle de l'ion rigide, suppose que le potentiel total $V(\vec{r})$ est la somme des potentiels $v(\vec{r}-\vec{R}_i)$ attachés à chaque atome $\vec{R}_i$, et se déplaçant rigidelement avec lui. Le potentiel d'interaction V_I est alors la différence entre la valeur de $V(\vec{r})$ ainsi définie et sa valeur quand les noyaux sont dans la position d'équilibre :

$$V_I(\vec{r}, \vec{u}_i) = \sum_{R_{i0}} \{v(\vec{r} - \vec{R}_{i0} - \vec{u}_i) - v(\vec{r} - \vec{R}_{i0})\} \quad (5)$$

β) Potentiel de Bloch (36)

Bien que l'hypothèse de Nordheim soit la plus naturelle nous rappellerons le potentiel de Bloch utilisé par Takagi⁽¹²⁾ car il donne un résultat bien différent :

$$V_I(\vec{r}) = V_S(\vec{r}-\vec{u}(\vec{r})) - V_S(\vec{r}) \quad (6)$$

où $V_S(\vec{r}) = \langle \sum_{R_{i0}} v(\vec{r} - \vec{R}_{i0}) \rangle$, le signe $\langle \rangle$ désignant la moyenne dans le temps; cette moyenne introduit le facteur de Debye-Waller.

$\vec{u}(\vec{r})$ est une fonction continue, égale sur les sites du réseau aux déplacements $\vec{u}_i$ des atomes.

Ceci conduit à écrire :

$$V_I(\vec{r}) = \sum_g \tilde{V}(g) \exp i\vec{g} \cdot \vec{r} (\exp - (i\vec{g} \cdot \vec{u}) - 1) \quad (7)$$

et

$$\tilde{V}(g) = V(g) \exp \left\{ -\frac{1}{2} \langle (\vec{g} \cdot \vec{u}_i)^2 \rangle_T \right\} \quad (8)$$

La fonction $\vec{u}(\vec{r})$ est donnée par la formule (3) dans laquelle $\vec{R}_{i0}$ est remplacée par $\vec{r}$.

$$u(\vec{r}) = \sum_{q,\lambda} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_{q,\lambda}} \right)^{1/2} (a_{q,\lambda} + a_{-q,\lambda}^+) \epsilon_{q,\lambda} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (9)$$

La seule restriction étant que $\vec{u}(\vec{r})$ soit égale à $\vec{u}_1$ sur les sites du réseau, $e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$ peut être remplacé par $e^{i(\vec{q}+\vec{g}) \cdot \vec{r}}$ où $\vec{g}$ est un vecteur du réseau réciproque, et $\vec{u}(\vec{r})$ peut être une combinaison linéaire des diverses possibilités. Cette définition de $V_I(\vec{r})$ est donc ambiguë.

2°) Expression de l'intensité observée.

Les conditions de l'observation (figures 1 et 4) reviennent à prendre les états finaux dans un angle $\Omega = \pi \delta^2 / 4f^2$ (où δ est le diamètre du diaphragme et f la distance focale de l'objectif) et dans un intervalle d'énergie de l'ordre de l'électron volt; soit $D(L)$ le domaine de variation correspondant. Si l'état initial du système est $|\{n_i\}\rangle$, l'intensité au point $\vec{r}_0$ est :

$$I(\vec{r}_0) = \frac{1}{S} \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{D(L)} \frac{d}{dt} (|\langle \vec{K} | \langle \{n_i\} | U^\dagger(t,0) | \vec{L} \rangle \langle \vec{L} | U(t,0) | \{n_i\} \rangle | \langle \vec{K} \rangle) d^3L \quad (10)$$

où l'opérateur $U(t,0)$ obéit dans la représentation interaction à l'équation intégrale⁺ :

$$U(t,0) = 1 - i \int_0^t dt' \exp \{i(H_P + H_e)t'\} V_I \exp \{-i(H_P + H_e)t'\} U(t',0) \quad (11)$$

A partir de ce point les calculs bien que simples sont assez volumineux. Dans l'approximation à deux ondes⁽¹⁹⁾, le premier ordre de $U(t,0)$ est la somme de $4^2 = 16$ termes, qui s'expriment en fonction des coefficients des équations (I.19 et 21) du chapitre I. Nous avons donc adopté une présentation valable dans le cas général, qui en définitive est moins lourde et qui s'adapte de plus très facilement aux calculs à la machine.

Il faut alors remplacer dans les équations (10) et (11) les états $|\vec{K}\rangle$ et $|\vec{L}\rangle$ par leur expression en fonction d'onde (9') et (11') du chapitre I et effectuer les intégrations qui donnent les transformées de Fourier $V(q)$ des potentiels atomiques. Nous avons ici utilisé les facteurs de structure $f(q)$ reliés à $V(q)$ par la formule (I.8) parce que ces quantités sont plus familières aux cristallographes et que ce sont elles qui sont données habituellement en Angström dans les tables.

+ Unités de Hartree $e = \hbar = 1$, $m \approx 1$ pour tenir compte des corrections relativistes éventuelles.

a) Potentiel de Nordheim

Dans cette hypothèse l'extension du calcul de Glauber⁽²¹⁾ donne une expression de l'intensité associée aux processus à p phonons et de là avec quelques hypothèses restrictives sur l'invariance par translation des fonctions de corrélations une expression théorique de l'intensité totale. Ce résultat, bien qu'il soit facile à obtenir, est volumineux et difficilement exploitable; il n'est pas donné ici.

Au premier ordre en perturbation on pose $U(t', 0) \equiv 1$ dans le second membre de (11). Quand l'observation se fait en dehors des taches de Bragg : $\langle \vec{L} | \vec{K} \rangle = 0$. La formule (10) est alors la règle d'or de Fermi dans le cas d'un spectre continu d'états⁽²²⁾. L'élément de matrice associé aux processus à p phonons est alors pour $p \geq 1$:

$$\langle \vec{L} | U(t, 0) | \vec{K} \rangle = -i \frac{2\pi}{m} \frac{1}{p!} \int_0^t (\exp i \Delta E t') \exp i H_p t' \sum_{j'} \exp i \vec{\Delta} \ell_{j'} \cdot \vec{d} \quad (12)$$

$$\sum_j \sum_{\substack{\vec{R}_{i0} \in C}} \exp\{-i(\vec{\ell} - \vec{k} + \vec{\Delta} \ell_{j'} - \vec{\Delta} k_j) \cdot \vec{R}_{i0}\} \sum_{g, g'} c_{\ell}^+(g', j') c_k(g, j)$$

$$f(\vec{\ell} - \vec{k} + \vec{\Delta} \ell_{j'}, -\vec{\Delta} k_j + \vec{g}' - \vec{g}) [(\vec{\ell} + \vec{\Delta} \ell_{j'} - \vec{\Delta} k_j - \vec{k} + \vec{g}' - \vec{g}) \cdot \vec{u}_i]^p \exp(-i H_p t') dt'$$

En première approximation la sommation sur $\vec{R}_{i0}$, après remplacement de $\vec{u}_i$ par son expression (3), donne la loi de conservation des moments à un vecteur du réseau réciproque près :

$$\vec{\ell} - \vec{k} + \vec{\Delta} \ell_{j'} - \vec{\Delta} k_j - \vec{q} = 0 \quad (13)$$

où $\vec{q}$ est la somme des vecteurs d'onde $(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_p)$ des p phonons considérés.

Dans l'expression (10) les manipulations sur la variable temps donnent la loi de conservation en énergie.

Enfin l'introduction de la température revient à remplacer $f(S)$ par :

$$\tilde{f}(S) = f(S) \exp \left[-0.5 \langle (\vec{S} \cdot \vec{u}_i)^2 \rangle_T \right] \quad (14)$$

et $\langle n_q \rangle_T$ par $\left[\exp (\hbar \omega_q / k_B T) - 1 \right]^{-1}$

En remplaçant dans l'expression (11) l'élément de matrice par sa valeur (12), on obtient l'expression de l'intensité associée aux processus à p phonons. L'intensité est proportionnelle à T^p .

β) Potentiel de Bloch

En prenant la forme (9) la plus immédiate pour $\vec{u}(\vec{r})$ l'expression est alors :

$$\begin{aligned} \langle \vec{L} | U(t, 0) | \vec{K} \rangle &= - \frac{i 2 \pi}{m \omega} \frac{1}{p!} \int_0^t \exp(i \Delta E t') \exp(i H_p t') \sum_{j'} \exp i \vec{\Delta}_{\ell_j} \cdot \vec{d} \sum_{g g'} \\ &\sum_j \langle \vec{\ell} + \vec{\Delta}_{\ell_j} + \vec{g}' | \sum_{g''} \tilde{f}(g'') (\exp i \vec{g}'' \cdot \vec{r}) (-i \vec{g}'' \cdot \vec{u})^p | \vec{k} + \vec{\Delta}_{\ell_j} + \vec{g} \rangle \end{aligned} \quad (15)$$

$$C_{\ell}^+ (g', j') C_k (g, j) \exp (-i H_p t') dt'$$

La condition de conservation des impulsions (13) demeure, mais les facteurs de structure et les vecteurs de diffusion n'interviennent plus qu'aux noeuds du réseau réciproque. Ceci a une conséquence importante sur le contraste.

Dans la suite du calcul nous ne traiterons que le processus à un phonon en revenant dans le paragraphe E.1 sur celui à deux phonons. Il est nécessaire d'examiner plus attentivement la loi de conservation (13) : ceci provient du fait que les ondes $\langle \vec{r} | \vec{K} \rangle$ et $\langle \vec{r} | \vec{L} \rangle$ ne sont pas planes, alors que pour des ondes planes la loi (13) est un raccourci correct vers le résultat final.

3°) Intensité associée aux processus à un phonon.

a) Sommation sur R_{i0} .

Prenons d'abord $\vec{k}_{\perp} = \vec{\ell}_{\perp}$.

La sommation parallèlement aux faces S ne présente pas de difficultés; la condition (13) peut être satisfaite dans cette direction avec un vecteur $\vec{q}_{\parallel} = \vec{\ell} - \vec{k}$.

Nous n'expliciterons que celle dans la direction perpendiculaire.

Pour $\Delta a \ll 1$ on peut écrire avec $N_z a = d$

$$\sum_{m=0}^N \exp i m a \Delta = e^{i \Delta d/2} N_z \frac{\sin \Delta d/2}{\Delta d/2} \quad (16)$$

Nous poserons :

$$\Delta_{jj', (n)} = \Delta \ell_j - \Delta k_j - q_{jn} \quad \text{avec} \quad q_{jn} = n \frac{2\pi}{d} \quad (17), (18)$$

La somme sur R_{io} s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \sum_{R_{io}} \exp i (\vec{\ell} - \vec{k} + \vec{\Delta} \ell_j, -\vec{\Delta} k_j - \vec{q}_{//} - \vec{q}_{jn}) &= N \exp i \Delta_{jj', (n)} d/2 \frac{\sin \Delta_{jj', (n)} d/2}{\Delta_{jj', (n)} d/2} \\ &\equiv N \exp i \Delta_{jj', (0)} d/2 \frac{\sin \Delta_{jj', (0)} d/2}{\Delta_{jj', (n)} d/2} \end{aligned} \quad (19)$$

En notant que

$$\Delta_{jj', (n)} d/2 = \Delta_{jj', (0)} d/2 + n \pi \quad (20)$$

b) Calcul de la probabilité de transition

Les changements d'énergie par diffusion thermique étant faibles par rapport à l'énergie des électrons, la diffusion est pratiquement élastique. La probabilité de diffusion par unité de temps s'écrit en posant $\vec{F}(q) = \vec{q} \cdot \vec{f}(\vec{q})$:

$$\begin{aligned} P_{KL} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\epsilon_K - \epsilon_L) \sum_{h, \lambda} \frac{\hbar N}{2M\omega_{n, \lambda}} (2n_{n, \lambda} + 1) \sum_{jj', j'' j'''} \exp \frac{i \vec{d}}{2} (\vec{\Delta} \ell_j + \vec{\Delta} k_j - \vec{\Delta} \ell_{j''} - \vec{\Delta} k_{j''}) \\ &\quad \frac{\sin \Delta_{jj', d/2}}{\Delta_{jj', d/2 + n \pi}} \frac{\sin \Delta_{j'' j''', d/2}}{\Delta_{j'' j''', d/2 + n \pi}} \sum_{g g' g'' g'''} \left(\vec{F}(\vec{\ell} - \vec{k} + \vec{\Delta} \ell_{j''} - \vec{\Delta} k_{j''} + \vec{g}''' - \vec{g}'') \cdot \vec{\epsilon}_\lambda \right) \\ &\quad \left(\vec{F}(\vec{\ell} - \vec{k} + \vec{\Delta} \ell_j - \vec{\Delta} k_j + \vec{g}' - \vec{g}) \cdot \vec{\epsilon}_\lambda \right) C_\ell^+(g', j) C_K(g, j) C_K^+(g'', j'') C_\ell(g''', j''') \end{aligned} \quad (21)$$

c) Sommation sur le nombre quantique perpendiculaire

Dès que l'épaisseur est suffisamment grande on peut étendre la sommation sur n de $-\infty$ à $+\infty$, bien que les vecteurs $q_{\perp}$ doivent être réduits à la première zone de Brillouin : ceci est justifié par le fait qu'il n'y a que trois ou quatre termes qui soient importants dans la somme. De plus on peut voir pour la même raison que la quantité $(2n_{q\lambda} + 1)/\omega_{n\lambda}$ reste constante si le vecteur de diffusion $\vec{q}_{//}$ est assez grand.

En se servant de l'identité

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x}{(x+n\pi)} \frac{\sin y}{(y+n\pi)} = \frac{\sin(x-y)}{x-y}, \quad (22)$$

on effectue immédiatement la sommation sur le nombre quantique perpendiculaire, pour les deux facteurs de l'expression (22) qui en dépendent. Il vient :

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin \Delta_{jj'} d/2}{\Delta_{jj'} d/2 + n\pi} \frac{\sin \Delta_{j''j'''} d/2}{\Delta_{j''j'''} d/2 + n\pi} = \frac{\sin \frac{\vec{d}}{2} (\vec{\Delta}_{j'''} - \vec{\Delta}_{j''}, -\vec{\Delta}_{j'''} + \vec{\Delta}_{j''})}{(\vec{\Delta}_{j'''} - \vec{\Delta}_{j''}, -\vec{\Delta}_{j'''} + \vec{\Delta}_{j''}) \vec{d}/2} \quad (23)$$

Remarques

Le principe de la sommation sur le nombre quantique perpendiculaire est général. La somme obtenue (23) ne dépend plus de l'origine choisie pour la quantification.

Le calcul précédent s'applique donc immédiatement pour toute autre interaction.

Quand on s'en tient à une théorie à *une onde*, comme dans les calculs habituels de diffusion, la démarche précédente est superflue car avec $x = y$ la somme (23) est identique à 1, et on peut supposer que la relation de conservation des impulsions est exactement satisfaite.

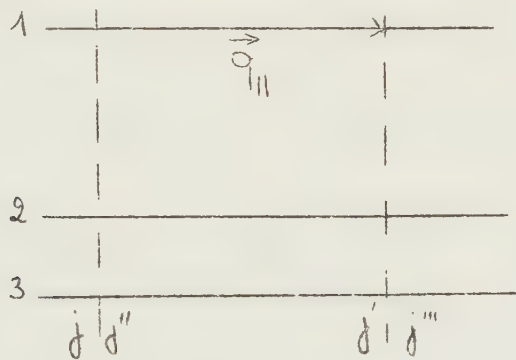
d) Notion de processus cohérent et de processus incohérent

On dit parfois que les processus intrabandes (Fig.5) sont cohérents alors que les processus interbandes sont incohérents. Cette notion, qui comme nous l'avons déjà dit est assez artificielle, disparaît apparemment du présent calcul car nous avons sommé tous les processus possibles. Cependant on peut se demander quels sont les termes de la somme (21) effectuée sur j, j', j'', j''' , qui sont non négligeables et vont donner une dépendance de l'intensité en fonction de l'épaisseur. Ceci se traduit par deux conditions :

$$a) - \vec{\Delta}l_{j'} - \vec{\Delta}k_j = \vec{\Delta}l_{j''} - \vec{\Delta}k_{j''}$$

$$b) - \vec{\Delta}l_{j'} + \vec{\Delta}k_j - \vec{\Delta}l_{j''} - \vec{\Delta}k_{j''} \neq 0$$

Pour simplifier supposons que toutes les branches sont parallèles (voir figure ci-contre); alors : $\vec{\Delta}k_j \equiv \vec{\Delta}l_j$



Les conditions a) et b) se traduisent par

$$j = j' \quad j'' = j'' \quad j \neq j''$$

Les amplitudes partielles de diffusion correspondent à des termes non croisés, soit intrabandes : pour $j \neq j'$ la somme b) est non nulle et le terme correspondant dépend aussi de l'épaisseur.

La condition (a) peut aussi être satisfaite avec $j = j''$ et $j' = j'''$ et avec $j \neq j'$ si bien que le terme de la somme (21) correspond à une transition interbande, mais la somme (b) est alors identiquement nulle si bien que ces termes ne donnent pas de contraste.

On traduit ceci en disant que les processus intrabandes sont cohérents alors que les processus interbandes sont incohérents, ce qui n'est évidemment correct qu'avec des conditions de quantification de Born Von Kermann.

4°) Intensité relative dans l'approximation de Debye.

L'approximation de Debye consiste à supposer que les relations de dispersion sont indépendantes de la polarisation ϵ_λ et que :

$$\omega = s q = \frac{\omega_D}{k_D} \quad q = \frac{k_B \theta_D}{\hbar k_D} q$$

$$k_D = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{3}{4\pi} n \right)^{1/3}$$

θ_D température de Debye

k_B = constante de Boltzmann

n = nombre d'atome par maille

a = paramètre du réseau dans le cas cubique

Nous pouvons alors écrire pour $T > \theta_D$

$$2n_q + 1 \sim 2 \frac{T}{\theta_D} \frac{k_D}{q}, \text{ si on se limite aux diffusions proches des}$$

réflexions de Bragg.

Si on ne considère *a priori* que les termes non négligeables de la somme (21) et si on s'en tient aux diffusions d'un angle au moins égal au dixième de l'angle de Bragg, les vecteurs perpendiculaires de la somme (21) sont négligeables par rapport aux vecteurs parallèles.

Avec la quantité intermédiaire

$$y(\lambda, j, j') = \sum_{gg'} C_k(g, j) C_k^+(g', j') \vec{F}(\vec{\ell} - \vec{k} + \vec{\Delta}_{\ell j}, -\vec{\Delta}_{k j}, \vec{g}' - \vec{g}) \cdot \vec{\epsilon}_\lambda,$$

l'intensité relative s'écrit dans l'approximation de Debye :

$$I_R = \frac{\pi}{4} \frac{\delta^2}{f^2} \frac{M_D^2 k_D^2}{M_B \theta_D} \frac{\pi}{\theta} \frac{d}{\omega q^2} \sum_{j, j', j'', j''', \lambda} \exp i \frac{d}{2} (\vec{\Delta}_{j'} + \vec{\Delta}_{k_j} - \vec{\Delta}_{j''} - \vec{\Delta}_{k_{j''}}) \quad (24)$$

$$\frac{\sin d(\Delta_{jj'} - \Delta_{j''j'''})/2}{(\Delta_{jj'} - \Delta_{j''j'''})d/2} y(\lambda, j, j') y^+(\lambda, j', j'')$$

De telles sommations se font très facilement à la machine pour un nombre quelconque d'ondes.

5°) Résultats du calcul à deux ondes⁽¹⁹⁾.

Dans l'approximation à deux ondes on ne considère qu'un seul vecteur $\vec{g}$ du réseau réciproque. Rappelons le résultat exposé au chapitre I, concernant les coefficients des quatres ondes :

$$c_k(o, j) = \frac{1}{2} \left(1 - (-)^j \frac{s(k)}{\sigma(k)} \right) \quad \vec{\Delta}_{k_1} = - \vec{\Delta}_{k_2} = - \vec{\Delta}_k$$

$$c_k(g, j) = \frac{(-)^j}{2} \frac{1}{t_{\sigma}(k)} \quad \text{avec} \quad j = 1, 2$$

Avec ces valeurs des coefficients nous pouvons donner un résultat littéral qui est assez compliqué⁽¹⁹⁾. Un tel résultat n'étant utile que si son expression est "assez simple", nous nous limiterons aux vecteurs de diffusion $\vec{q}$ petits. ($|\vec{q}| < 0.3 \vec{g}$). En première approximation nous pouvons alors écrire $\vec{\Delta}_k \approx \vec{\Delta}_k$.

Dans ces conditions les processus intrabandes se produisent avec le phonon de vecteur $\vec{q}_\perp$ nul, et seulement celui-ci. Ce phonon induit la transition simultanément sur les deux branches de la surface de dispersion.

De même nous supposons qu'il n'y a qu'un seul phonon qui fait la transition de la surface 1 à la surface 2, et un seul autre phonon qui fait la transition inverse de la surface 2 à la surface 1.

Résumons ceci en disant que seulement trois phonons participent avec le poids maximum 1 ($\times N$) à la diffusion. Un phonon pour la transition intrabande cohérente et un phonon pour chacune des deux transitions interbandes incohérentes

En désignant par $\vec{q} = \vec{\ell} - \vec{k}$, le vecteur moyen de diffusion faisant l'angle ϕ avec OG (Fig. 4), il est facile de voir que l'intensité varie selon que $\vec{q}$ est perpendiculaire ou parallèle à OG, car les processus intrabandes sont très sensibles à la direction d'observation.

Par contre les termes interbandes⁺ sont surtout fonction de la valeur absolue de $\vec{q}$.

Nous donnerons l'expression pour les positions proches du champ clair (0,3 g). Les différentes moyennes sont données en appendice B. En particulier (Fig. 4) :

$$\langle \cos^2 (\phi + \Delta\phi) \rangle = \left(1 - \frac{\delta^2 K^2}{16 f^2 q^2}\right) \cos^2 \phi + \frac{\delta^2 K^2}{16 f^2 q^2} \sin^2 \phi$$

Nous poserons de plus $\vec{\gamma} = 0.5 [\vec{\Delta k} + \vec{\Delta \ell}]$.

Les calculs élémentaires, mais un peu longs donnent finalement deux résultats différents selon que l'on utilise le potentiel de Bloch ou celui de Nordheim.

a) Potentiel de Nordheim

L'intensité relative diffusée dans un diaphragme de diamètre $2a$ situé dans le plan focal d'une lentille de distance focale f , avec le changement du vecteur d'onde incident $\vec{q}$ s'écrit avec le potentiel de Nordheim (5) :

$$I_R = \frac{\pi}{4} \frac{M^2}{M} \frac{\delta^2}{f^2} \frac{k_D^2}{K_B \theta_D} \frac{T}{\theta_D} \left\{ \left[\left| f(q) - \frac{\theta_B}{2} \tan g f(g) \right|^2 \cos^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} + \left| f(g) + g \frac{\partial f(g)}{\partial g} \right|^2 \sin^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} \right] \right.$$

$$\left. \langle \cos^2 (\phi + \Delta\phi) \rangle + \left[\left| f(q) \right|^2 \cos^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} + f^2(g) \sin^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} \right] \langle \sin^2 (\phi + \Delta\phi) \rangle \right\} \quad (25)$$

$$- 2 \frac{g^2 f^2}{\delta^2 K^2} \log \left(1 - \frac{\delta^2 K^2}{4 q^2 f^2} \right) |f(g)|^2 \Bigg\},$$

+ Les phonons participants aux transitions interbandes sont partiellement transversaux.

En dehors de l'approximation de Debye il est donc possible que le terme indépendant de l'épaisseur soit augmenté du facteur S_L ($\cos^2 \phi / S_L^2 + \sin^2 \phi / S_T^2$) où S_L et S_T désignent les alérités longitudinale et transversale du son.

La façon dont varie $f(q)$ est représentée sur la figure 18.

La formule (25) appelle plusieurs commentaires :

- Si le diaphragme est placé dans la direction perpendiculaire à $\vec{OG}$ (Fig. 4) : $\langle \sin^2(\phi + \Delta\phi) \rangle \approx 1$ le contraste est assez importante car $f(q)$ est nettement plus grand que $f(g)$. Ceci démontre donc que *les images formées avec l'intensité diffusée thermiquement peuvent présenter un contraste dû à l'interférence des diverses ondes diffusées*, ainsi que les expériences de Castaing, Henry, El Hili et Henoc le prévoyaient.

- Par contre si le diaphragme est placé selon la direction $\vec{OG}$ ce contraste est beaucoup plus faible, sinon nul. Il dépend essentiellement de la quantité $|\hat{f}(q) - \frac{\theta_B}{2} \text{ to } g \hat{f}(g)|^2$.

Le terme supplémentaire qui intervient maintenant s'écrit encore $\frac{g^2 \omega}{8\pi}$; il est donc à peu près constant pour une structure donnée et une réflexion donnée : pour les cubiques faces centrées comme l'aluminium il vaut sensiblement $4,8 \text{ Å}$ pour la réflexion $[111]$. Or $f(o)$ est de l'ordre de 6.1 Å pour l'aluminium, si bien qu'en pratique il ne devrait pas y avoir de contraste avec l'aluminium pour une observation selon $\vec{OG}$, alors qu'on en observe un expérimentalement. Pour les autres corps (Au, Ni) on trouve un certain contraste avec la formule (25) mais bien plus faible que celui qui est observé expérimentalement. C'est ce désaccord avec l'expérience qui nous oblige à faire des calculs plus compliqués, à changer le potentiel d'interaction électron-phonon, ou les conditions de quantification des phonons (appendice A), ou encore à analyser les autres diffusions possibles à faible perte d'énergie (§ B).

b) Potentiel de Bloch

La première idée est donc de changer l'hypothèse sur le potentiel de perturbation V_I . C'est ainsi que nous avons pris l'hypothèse de Bloch. L'intensité diffusée s'écrit maintenant :

$$I_R = \frac{\pi}{4} \mu^2 \frac{p d}{M} \frac{\delta^2}{f^2} \frac{k_D^2}{k_B \theta_D} \frac{T}{\theta_D} \left\{ \left[\frac{\theta_B}{2} \text{ to } g f(g) \right]^2 \cos^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} \langle \cos^2(\phi + \Delta\phi) \rangle^2 \right. \\ \left. - 2 \frac{g^2 f^2}{\delta^2 k^2} \log \left(1 - \frac{\delta^2 k^2}{4 q^2 f^2} \right) \left| f(g) \right|^2 \right\} \quad (26)$$

Il y a maintenant un contraste dans la direction $\vec{OG}$ qui est assez considérable, mais il n'y en a plus dans la direction perpendiculaire à $\vec{OG}$. De plus l'hypothèse de Bloch n'est pas très justifiée physiquement, si bien que nous pouvons finalement la rejeter.

c) Comparaison avec le calcul cinématique de Hall et Hirsh.

L'ordre de grandeur de la diffusion peut aussi être calculé dans le modèle de Einstein. Cependant comme les atomes vibrent alors indépendamment la notion d'"intrabandes" et d'"interbandes" disparaît et l'intensité diffusée ne présente plus de contraste. Par contre l'ordre de grandeur donné tient compte des processus multiphonons ⁽²⁴⁾. Le calcul de Hall et Hirsh ⁽¹³⁾ est surtout utile pour calculer les coefficients d'absorption μ_g et $\Delta\mu_g$. En adaptant leur formule à notre définition il vient :

$$I_R = \frac{cd}{2} \frac{\pi\delta^2}{4f^2} \left[f^2(q) (1 - \exp(-2W_q)) + f^2(q-g) (1 - \exp(-2W_{q-g})) \right] \quad (27)$$

où W_k est le facteur de Debye Waller donné dans l'approximation de Debye par :

$$e^{-2W_k} = \exp \left\{ - \frac{M^2 k^2}{2M} \frac{3}{2k_B \theta_D} \right\} \quad \text{à basse température}$$

$$e^{-2W_k} = \exp \left\{ - 3 \frac{M^2 k^2}{M} \frac{T}{\theta_D} \frac{1}{k_B \theta_D} \right\} \quad \text{à haute température}$$

En développant ces facteurs de Debye l'expression (27) donne principalement :

$$I_R = \frac{M^2}{2} \frac{\pi\delta^2}{f^2} \frac{cd}{M} \frac{3g^2}{k_B \theta_D} \frac{T}{\theta_D} f^2(g)$$

Cette intensité est en moyenne sensiblement égale à celles que donnent les formules (25) et (26). Les processus à 1 phonon tiennent donc compte de l'essentiel de la diffusion à petit angle.

Au paragraphe E, nous verrons cependant que les processus à deux phonons peuvent théoriquement changer le contraste.

Il est intéressant de remarquer que le calcul de Hall et Hirsh donne le bon ordre de grandeur des coefficients μ et $\Delta\mu$ utilisés en microscopie classique ceci, vérifie indirectement la validité de l'ordre de grandeur de l'intensité diffusée trouvée par notre calcul.

6°) Influence de l'absorption.

Les formules (25) et (26) ne tiennent pas compte de l'absorption. Cette question est délicate car toutes les ondes ne sont pas absorbées dans la même proportion ⁽³⁷⁾. En particulier dans la théorie à deux ondes, l'onde 2, qui présente ses maximum sur les noeuds du réseau, est plus absorbée que l'onde 1. Sans cette absorption anormale les ondes incidentes $|\vec{K}\rangle$ et diffusées $|\vec{L}\rangle$ étant absorbées par un même facteur il suffirait de multiplier les résultats par $e^{-\mu d}$.

Pour expliquer la formule *phénoménologique* plus compliquée que nous pouvons donner, nous dirons que chaque onde est absorbée avec un facteur $\exp(-0,5 \mu_j d)$ qui dépend de la branche (j) sur laquelle elle est située. En posant

$\mu_j = \mu + \Delta\mu_j$ (où μ est le coefficient d'absorption moyen), pour calculer l'effet d'absorption anormale, on doit remplacer dans les formules (15) et (21)

$$\Delta\ell_j \text{ par } \Delta\ell_j + i \frac{\Delta\mu_j}{2}.$$

La conséquence de cette opération sur le résultat final n'est pas simple, mais il est aisé de l'inclure dans les calculs à la machine.

Nous pouvons cependant prévoir que tant que le vecteur diffusé ne s'éloigne pas trop de la direction incidente le contraste sera gouverné par l'amplitude de l'onde la plus absorbée. La partie intrabande de la diffusion devra être multipliée par un facteur $\exp\{(\mu + |\Delta\mu|) d\}$.

Pour les processus interbandes le raisonnement précédente n'est pas valable car les ondes ont des coefficients d'absorption différents. Néanmoins nous pouvons dire que la partie incohérente est formée des processus interbandes absorbés avec un coefficient moyen, plus la portion intrabande n'ayant pas trouvé de contrepartie pour interférer.

En résumé la formule phénoménologique suivante *doit pouvoir* s'appliquer

$$I_R = A(T) e^{-\mu d} \left[C \cos^2 \gamma \cdot \vec{d} + (1 - C) e^{-\Delta\mu d} \right] \frac{d}{\xi_g} \quad (28)$$

où C est avec une bonne approximation le contraste théorique, mais μ et $\Delta\mu$ ne sont pas le coefficient d'absorption habituels ⁽²³⁾; en particulier il n'est pas possible de dire si $\Delta\mu$ est positif ou négatif.

7°) Comparaison avec l'expérience - Premières conclusions.

Nous avons pris les valeurs suivantes des paramètres, qui sont les valeurs correspondant aux conditions expérimentales

$$T = 300^{\circ}\text{K}$$

$$\delta = 10\mu$$

$$f = 3 \text{ mm}$$

La figure 6.a donne les résultats expérimentaux de Henoc⁽¹⁷⁾. L'observation est faite parallèlement à OG, mais la courbe ne change guère dans la direction perpendiculaire.

La figure 6.b représente le profil théorique donné par les formules (25) et (28). Dans l'hypothèse de Bloch les deux courbes sont interverties.

L'allure générale des courbes expérimentales et théoriques est la même. Ceci indique que la diffusion est bien une diffusion de volume. De plus la variation de l'intensité brute en fonction de la température indique bien que l'essentiel de la diffusion est d'origine thermique.

L'intensité expérimentale est en moyenne 6 fois plus forte que la valeur calculée.

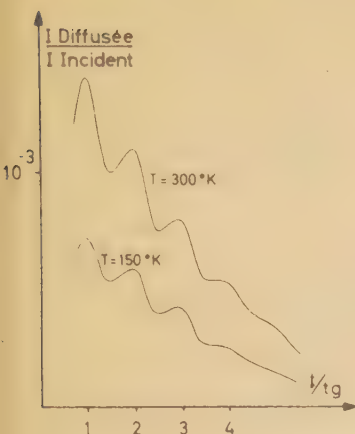
Le contraste expérimental n'est jamais nul alors qu'il s'annule dans la direction $\vec{OG}$ pour l'hypothèse de Nordheim et dans la direction perpendiculaire dans celle de Bloch.

CONCLUSION

Il est nécessaire de calculer plus soigneusement la diffusion thermique. Mais d'autre part il faut préalablement vérifier que le contraste obtenu n'est pas dû à la diffusion par excitations individuelles d'électrons de conduction.

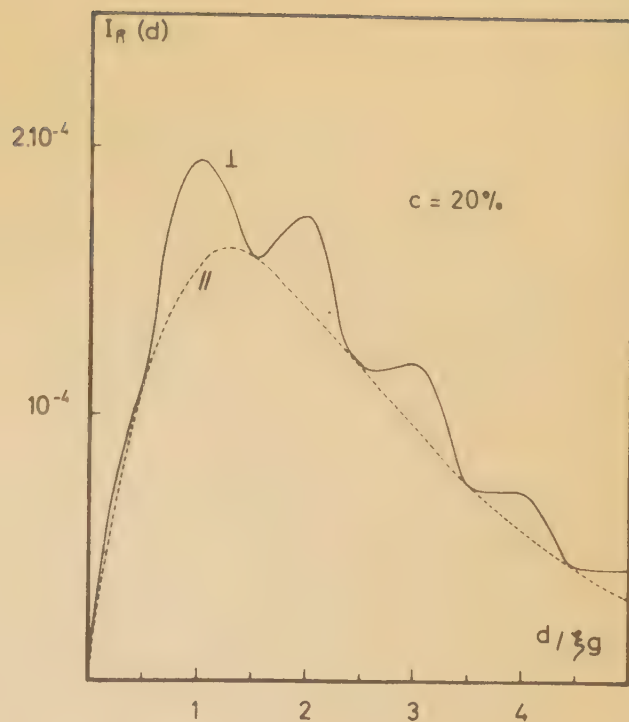
Fig. 6 : Comparaison avec les résultats expérimentaux de Hénoc⁽¹⁷⁾.

Aluminium [111] . $\xi_g = 510 \text{ \AA}$
 Coef. d'absorption $\mu = 0,8 \xi_g^{-1}$



$f = 3 \text{ mm}$

$\delta = 10 \mu$



6.a. Ce résultat expérimental très important, indique que l'intensité brute varie linéairement avec la température. L'observation est faite selon $\vec{OG}$.

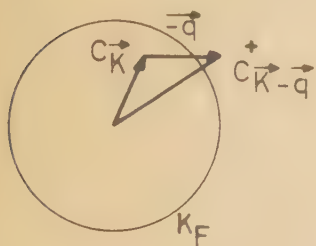


Fig. 7.a : Excitation électron trou.

Fig. 7.b : Définition de $\Omega(q, \delta E_m, \delta E_M)$

$$p_M = \frac{1}{q} [\delta E_M - q^2/2]$$

$$p_m = \frac{1}{q} [\delta E_m - q^2/2]$$

$$\vec{OO'} = q$$

$$\vec{OP} = p$$

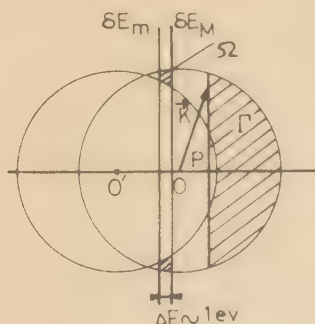


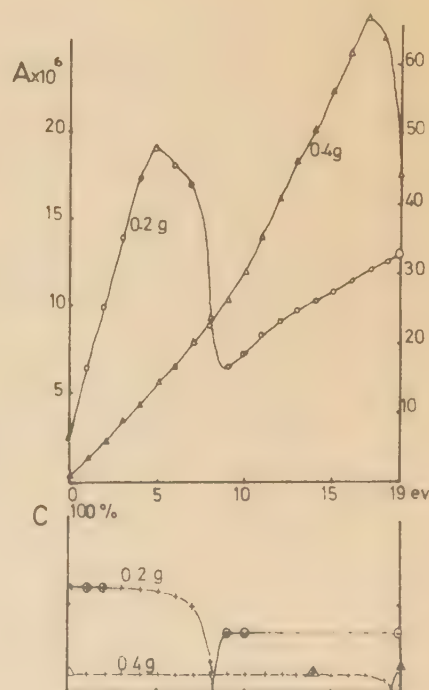
Fig. 8 : Intensité due aux excitations individuelles A, et contraste C

Aluminium [111] $d = \xi_g$
 $q = 0,2 g$ et $q = 0,4 g$

6.b. Résultats donnés par la formule (25) Potentiel de Nordheim. $T = 300^\circ K, q/g = 1/7$

// observation selon $\vec{OG}$: il n'y a pas de contraste.

⊥ observation perpendiculairement à $\vec{OG}$: 20% de contraste.



Excitations Individuelles

B - THEORIE A DEUX ONDES DE LA DIFFUSION DES ELECTRONS PAR LES EXCITATIONS INDIVIDUELLES D'ELECTRONS DE CONDUCTION

Pour les métaux, les autres excitations avec faible perte d'énergie (< 1 ev) délocalisées, donc présentant quand aux conditions de cohérence les mêmes caractères que les phonons sont les excitations individuelles d'électrons de conduction (Fig. 7.a)

Le traitement étant analogue à celui des phonons nous ne reviendrons pas sur les détails du calcul. On sait par avance ⁽²⁵⁾ que l'intensité que l'on doit attendre est très inférieure à celle donnée par la diffusion par plasmons. La question est de savoir si ces excitations qui peuvent donner un contraste de 100 % ne sont pas responsables de l'essentiel du contraste à faible perte.

Caillet et Offret ⁽²⁶⁾ calculant les coefficients d'émission secondaire par la méthode OPO ont trouvé, pour les métaux normaux, que les résultats étaient assez peu différents de ceux que l'on peut obtenir avec des électrons libres pour la bande de conduction. Nous supposons donc la bande de conduction formée d'électrons libres. Le potentiel d'interaction est coulombien écranté par la constante diélectrique :

$$v(q, \omega) = 4\pi e^2 / q^2 \epsilon(q, \omega)$$

La relation entre la diffusion des électrons et la partie imaginaire de $1/\epsilon(q, \omega)$ est bien connue ⁽²⁰⁾. En ce qui concerne la diffusion avec faible perte d'énergie, nous pouvons faire une estimation directe ⁽¹⁹⁾ car la constante diélectrique RPA ^(38,39) prend la forme de Thomas-Fermi $\epsilon(q) = 1 + k_{FT}^2 / q^2$.

Prendre une bande de conduction d'électrons libres supprime les processus Umklapp, ainsi le contraste de la partie "intrabande" est pratiquement de 100%.

Pour une observation près de la tache centrale nous pouvons donner la formule suivante qui ne tient compte que des transitions intrabandes.

$$I_R(ro) = \frac{1}{4\pi^2} \frac{\delta^2}{f^2} \frac{L}{K} \frac{m^2}{M^4} \frac{e^2}{(q^2 + k_{FT}^2)^2} \cos^2 \gamma \cdot d\Omega(q, \delta E_m, \delta E_M) \quad (29)$$

$\Omega(q, \delta E_m, \delta E_M)$ indiqué sur la figure 7 en achures fines, est le volume de l'espace réciproque dans lequel les excitations de vecteur $\vec{q}$, compte tenu du principe

d'exclusion et du filtrage en énergie, sont permises, δE_m et δE_M désignent les pertes minimum et maximum. Le volume est calculable comme somme ou différence des volumes Γ (hachurés en trait fort) donnés par les formules suivantes⁺ :

$$q = |q| \quad p = \frac{1}{q} [\delta E - q^2/2]$$

$$\Gamma = \frac{\pi}{3} q [3 (K_F^2 - p^2 - pq) - q^2] , \quad p+q < k_F$$

$$\Gamma = \frac{\pi}{3} [2 k_F^3 - 3p k_F^2 + p^3] , \quad q+p > k_F > p \quad (30)$$

$$\Gamma = 0 , \quad p > k_F$$

D'une façon générale on peut calculer la diffusion pour une énergie quelconque en tenant compte de la forme exacte de la constante diélectrique de Lindhard (38). Les résultats sont donnés sur la figure 8 entre 0 et 19 ev pour deux vecteurs de diffusion, et pour l'aluminium.

Pour la perte ($\hbar\omega = 0$, $\Delta\omega = 1$ ev) le contraste est de 60%, mais l'intensité comparée à celle calculée pour les phonons est 10 fois trop faible pour expliquer le contraste.

Le spectre d'excitation présente une structure qui est la conséquence de la théorie à deux ondes utilisée pour le calcul. Enfin il y a des possibilités d'inversion du contraste.

Le calcul que nous avons fait est correct pour les métaux normaux. Pour les métaux de transition il est possible que les diffusions sur les électrons de conduction des bandes à grande densité d'état (d ou f) donnent une intensité appréciable pouvant participer au contraste total. Il est difficile de faire une estimation. Remarquons cependant que si la densité d'état est augmentée, le potentiel d'interaction s'en trouve diminué d'autant par l'intermédiaire de la constante diélectrique $\epsilon(q, \omega)$ dont la partie imaginaire augmente.

En conclusion nous dirons que l'essentiel du contraste observé est d'origine thermique.

⁺ Pour p et q quelconques, les conditions de définition de Ω seront trouvées aisément avec la figure 7 et les formules (30).

C - CALCULS NUMERIQUES A PLUSIEURS ONDES DE LA DIFFUSION THERMIQUE

Dans les paragraphes A et B nous avons donné une explication du contraste obtenu avec des électrons ayant subi une perte d'énergie faible ou nulle.

Les expériences systématiques sur les faibles pertes d'énergie permettent de distinguer la partie thermique des autres causes de diffusion et entre autres d'avoir des critères de pureté ou d'absence de couche superficielle d'impuretés.

Le perfectionnement de la technique expérimentale devrait permettre d'avoir des renseignements sur les caractères de la diffusion thermique, à condition de faire une analyse théorique assez poussée des processus possibles pour que les désaccords ou l'accord éventuel avec l'expérience soient significatifs.

L'observation pouvant se faire loin du rayon incident, il est nécessaire d'étendre le traitement à deux ondes à un nombre N d'ondes. Ceci peut être programmé de façon systématique pour une position quelconque du diaphragme. Les manipulations sur le système d'équations (I.10) ou l'expression (24) se font rapidement sur l'ordinateur UNIVAC 1108.

Les calculs présentés ici sont faits avec cinq ondes (Fig. 9.a). L'onde incidente est en position de Bragg : position (1). L'onde sortante peut varier entre les position (2) et (3) ou encore dans la direction perpendiculaire $\vec{Oy}$ (Fig. 9.b).

Tous les calculs sont faits dans l'approximation de Debye : cependant le domaine de variation des vecteurs d'onde est la première zone de Brillouin et non la sphère de rayon k_D .

Deux autres éléments sont susceptibles de varier

- le choix du potentiel : hypothèses de Nordheim ou de Bloch, valeur numérique du potentiel atomique.
- la quantification des phonons dans la direction perpendiculaire aux deux surfaces.

Ces choix sont précisés chaque fois.

1°) Comparaison des résultats à cinq ondes avec ceux à deux ondes.

Les valeurs numériques des facteurs de structure sont celles de tables d'Ibers et Vaishtein ⁽²⁷⁾. Les calculs présentés dans ce paragraphe sont faits avec l'hypothèse du paragraphe A.5. Les résultats sont donnés sous forme de courbes et comparés avec ceux donnés par le calcul à deux ondes.

a) Nickel

Figure 10 : Variations de l'intensité et du contraste selon $\vec{OG}$.

10.a : Potentiel de Nordheim. Le contraste est pratiquement toujours nul.

10.b : Potentiel de Bloch. Le contraste est de l'ordre de 10% pour $q = 0,2 \text{ G}$. Le calcul a été limité pour $0,5 \text{ g} > |q|$ à cause de la forme (13) peu sûre prise pour $\vec{u}(\vec{r})$.

Figures 11 : Profil d'intensité pour $q = 0,2 \text{ g } |111|$.

Nous avons écrit :

$$I(d) = A(d) \frac{d}{\xi_g}$$

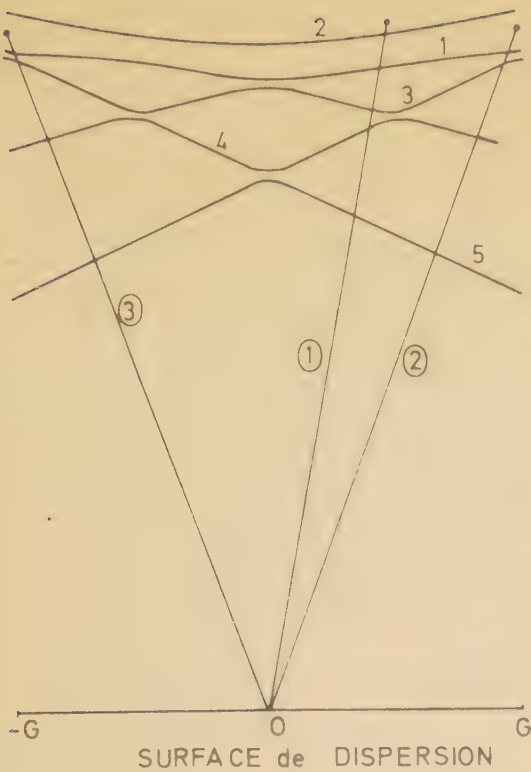
Ce sont les valeurs de $A(d)$ qui sont portées sur les courbes supérieures. Les courbes inférieures représentent les quantités $I(d)$ multipliées par un facteur d'atténuation normale $\exp(-\mu d)$ afin de rendre compte du profil expérimental.

Figure 11.a : Potentiel de Nordheim.

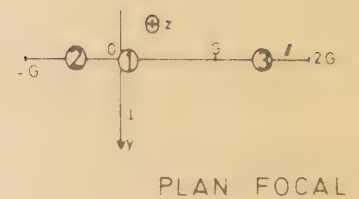
Il n'y a toujours aucun contraste selon $\vec{OG}$, (ou du moins est-il très faible $< 1\%$).

Le contraste pour une observation dans la direction perpendiculaire à $\vec{OG}$ prend sensiblement la même valeur dans les deux calculs. Il faut remarquer cependant que l'intensité calculée avec cinq ondes ne varie pas de façon rigoureusement sinusoïdale, et il semble en particulier que la distance d'extinction soit plus courte que celle donnée par la théorie à deux ondes. Ce résultat bien connu provient du fait que l'on prend plusieurs ondes. Il est observé expérimentalement en microscopie électronique à très haute énergie (voir par exemple Phan Van Loc et al ⁽³⁹⁾).

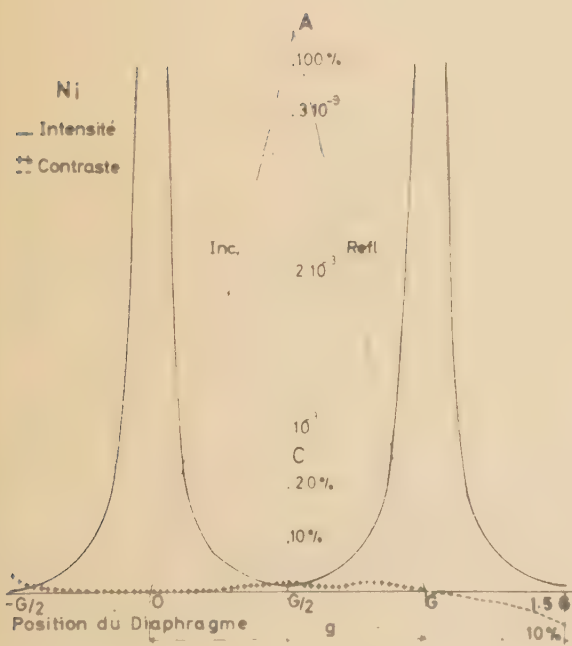
Fig. 9 : Surface de dispersion à 5 ondes.
(9.a) avec les positions correspondantes
du diaphragme dans le plan focal (9.b).



9.a



9.b



$T = 300^\circ K$

$\phi = 10^\circ$

$f = 3 \text{ mm}$

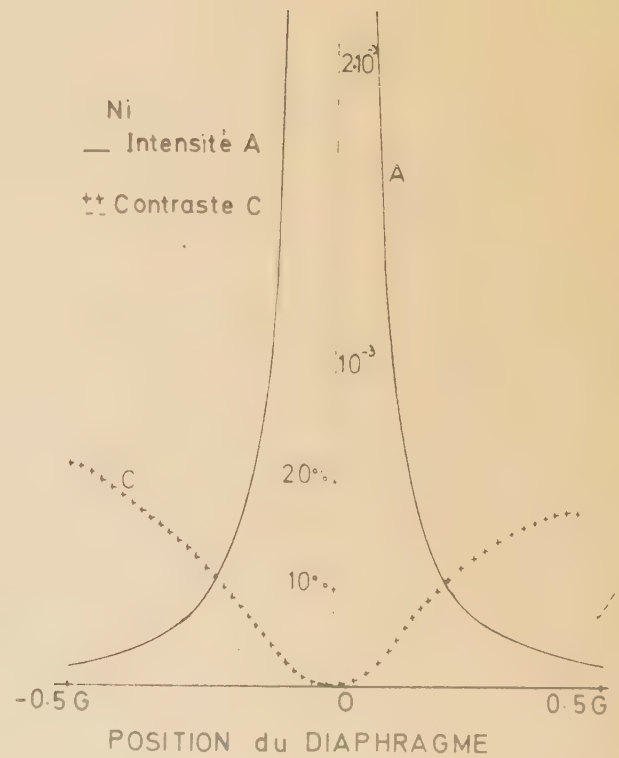
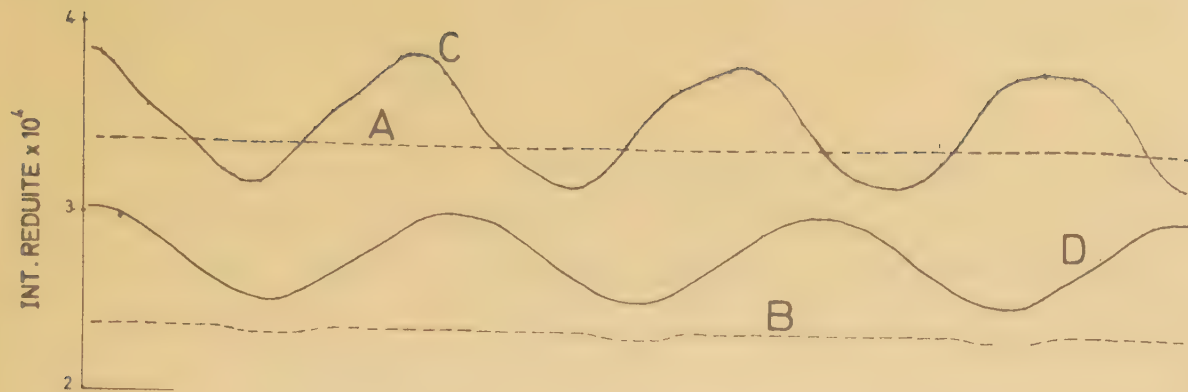


Fig. 10 : Variation du contraste et de l'intensité A dans le cas du Nickel.
 $\vec{G} (111)$

10.a. Potentiel de Nordheim

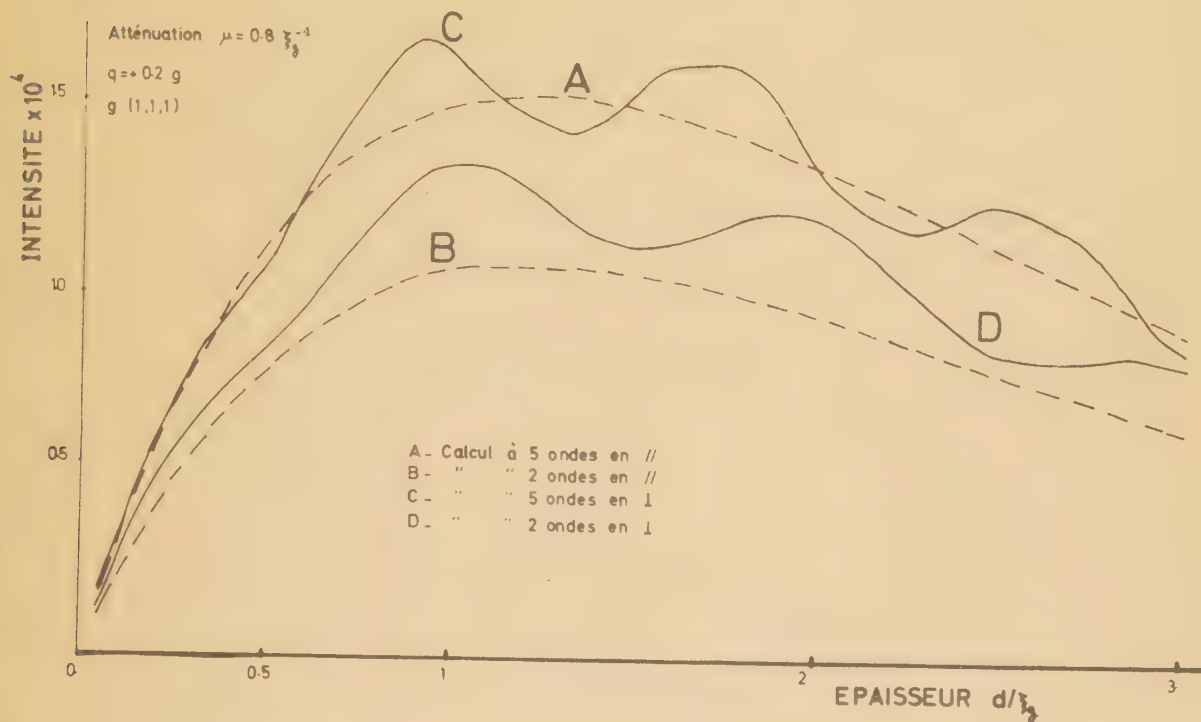
10.b. Potentiel de Bloch



Ni [111]

$$\lambda_3 = 0.15 \text{ \AA}$$

$$\mu = 0.8 \text{ \AA}^{-1}$$



11.a

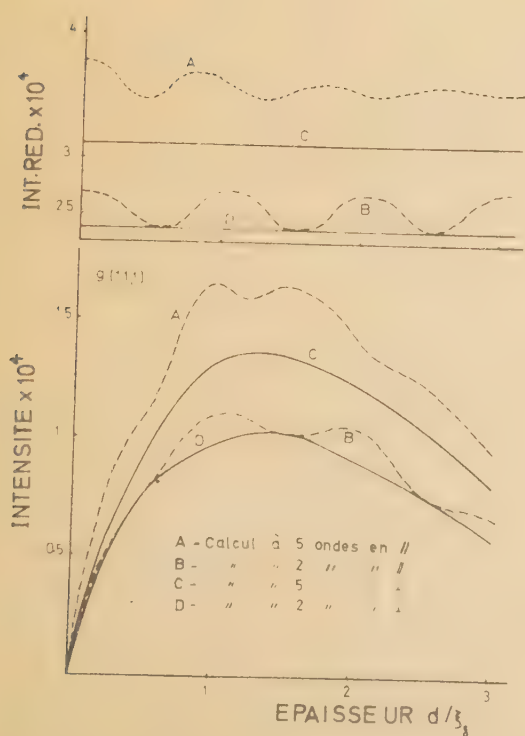


Fig. 11 : Profil d'intensité dans le cas du Nickel.
Comparaison des résultats à 5 ondes et à 2 ondes.

Les courbes supérieures (int. réduite) représentent la quantité A (d) reliée à l'intensité théorique par

$$I(d) = d/\xi_g A(d) e^{-\mu d}$$

11.a. potentiel de Nordheim

11.b. potentiel de Bloch

11 b

L'intensité totale calculée parait plus importante dans le calcul à cinq ondes. Cette différence provient du fait que nous n'avons pas moyenné l'intensité sur l'étendu du diaphragme dans le calcul à cinq ondes.

Figure 11.b : Potentiel de Bloch.

Il n'y a aucun contraste selon la direction perpendiculaire à $\vec{OG}$.

b) Aluminium

Fig. 12.a : Profil d'intensité pour la réflexion [111] $q = 0,2$ g $\mu = 0,8 \xi_g^{-1}$

Fig. 12.b : Profil d'intensité pour la réflexion [220] $q = 0,1$ g $\mu = 1,6 \xi_g^{-1}$

Ces deux résultats calculés avec cinq ondes sont peu différents, en ce qui concerne le contraste, des résultats obtenus pour le Nickel.

c) Conclusions sur la comparaison avec les calculs à deux ondes

Pour les faibles diffusions $q < 0,2$ g la théorie à cinq ondes donne des résultats assez peu différents du calcul approché à deux ondes. Nous nous contenterons donc par la suite du calcul à deux ondes qui peut se mener de façon littérale.

d) Influence de l'absorption anormale

Nous avons également fait des calculs en tenant compte d'une absorption anormale assez forte : $\Delta\mu = 0,2 \xi_g^{-1}$. Les résultats sont peu changés. Ils ne sont pas présentés, car ils sont peu significatifs pour la comparaison avec l'expérience.

2°) Influence du libre parcours moyen sur la cohérence.

a) Introduction du libre parcours moyen

La quantification de Born Von Kermann suppose que le phonon se propage dans toute l'épaisseur d de l'échantillon. Cependant pour des causes diverses (impuretés, termes anharmoniques) les phonons ont un libre parcours moyen. Ceci revient à dire que les phonons sont partiellement localisés.

D'une façon phénoménologique on peut introduire ceci dans les calculs en supposant que les phonons vibrent seulement dans l'épaisseur $\Lambda_{\perp}$ (si $d > \Lambda_{\perp}$) et qu'ils sont quantifiés dans cette épaisseur (Fig. 13.a).

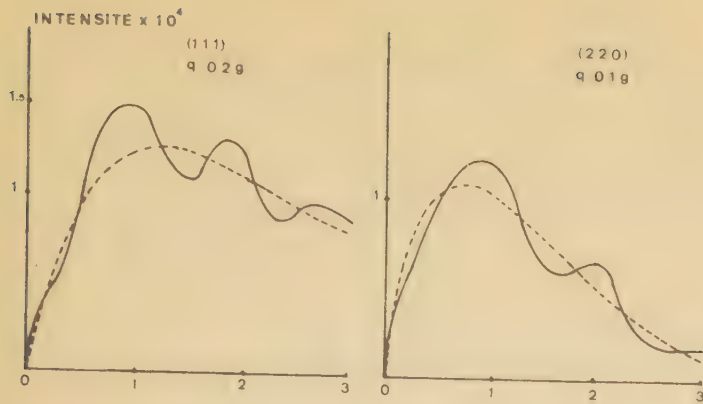
Les modifications sur la formule (21) sont faciles à voir; il faut principalement remplacer d par $\Lambda_{\perp}$. Par ailleurs il faut aussi tenir compte du fait que la tranche d'atomes qui vibre est située de façon aléatoire dans l'épaisseur d totale.

Ces deux opérations peuvent être introduites dans les calculs à la machine.

b) Résultats

La figure 13.b donne l'intensité corrigée $A(T, d)$ pour l'aluminium et $q = 0,2$ g (111) en fonction de diverses valeurs du paramètre $\Lambda_{\perp}$. Le contraste est d'autant plus fort que le libre parcours moyen Λ est plus faible, c'est à dire que la cohérence des processus interbandes devient plus grande. Cependant le profil de l'intensité en fonction de l'épaisseur est bien différent de celui du champ clair non diffusé.

La courbe (L) pour laquelle $d = \Lambda_{\perp}$ est peu différente de la courbe (A) calculée au paragraphe (C.1), ce qui montre que le calcul du paragraphe précédent est une bonne approximation.



12.a

12.b

Fig. 12 : Profil d'intensité pour l'Aluminium (calcul à cinq ondes)

a) $q = 0,2 \text{ g (111)}$

$$\xi_g = 510 \text{ \AA}^{-1} \quad \mu = 0,8 \xi_g^{-1}$$

b) $q = 0,1 \text{ g (220)}$

$$\xi_g = 965 \text{ \AA}^{-1} \quad \mu = 1,6 \xi_g^{-1}$$

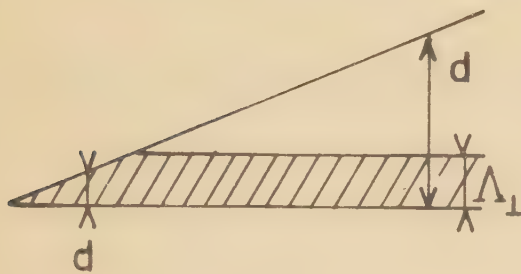


Fig. 13.a : Libre parcours moyen transverse des phonons.

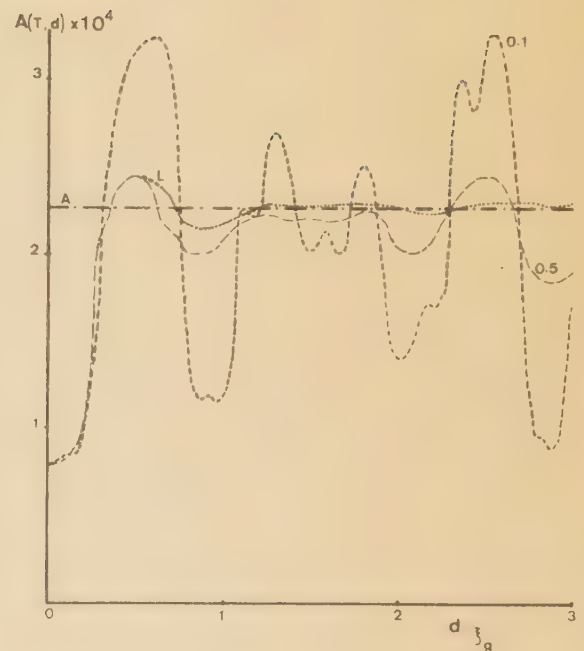


Fig. 13.b : "Influence" du libre parcours moyen transverse des phonons. Aluminium [111]. Observation selon O G . Potentiel de Nordheim . $q = 0,2 \text{ g}$.

A - Résultat du calcul habituel qui suppose qu'il y a toujours un phonon qui donne une transition interbandes.

L - Quantification du vecteur d'onde $q_{\perp}$ en $\frac{2\pi}{d}$. Cette courbe rejoint rapidement la courbe A.

0,1 Quantification du vecteur d'onde $q_{\perp}$ en $\frac{2\pi}{\Lambda_{\perp}}$ avec $\Lambda_{\perp} = 0,1 \xi_g$.

0,2 " " avec $\Lambda_{\perp} = 0,5 \xi_g$.

3°) Conclusion d'ensemble sur les calculs théoriques.

Les résultats varient beaucoup avec le type d'hypothèse choisie. Les expériences devraient donc donner des renseignements sur la nature de la'interaction électron-phonon.

Afin de faire une comparaison assez simple, nous nous limiterons aux résultats calculés au paragraphe 1, en gardant la notion de cohérence des processus intrabandes et celle d'incohérence des transitions interbandes.

En première approximation il est alors possible de mettre l'intensité calculée sous la forme (28) avec $\Delta\mu = 0$.

$$I_R(d) = A(T,d) \frac{d}{\xi_g} e^{-\mu d} = \frac{d}{\xi_g} A(T) e^{-\mu d} (C \cos^2 \gamma d + 1 - C) \quad (31)$$

C peut éventuellement être négatif.

D - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'intensité expérimentale peut aussi être approximativement mise sous la forme (31). On peut alors comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales.

1°) Comparaison des résultats.

Les valeurs prises pour les paramètres

$$T = 300^{\circ}\text{K}$$

$$\delta = 10\mu$$

$$f = 3 \text{ mm}$$

sont toujours celles des expériences.

(32)

Les résultats théoriques pour $A(T)$ et C sont comparés aux résultats expérimentaux de Henoc^(17,18,40), dans le tableau 1.

D'une façon générale les intensités calculées sont beaucoup plus faibles (~ 6 fois) que celles calculées expérimentalement. Les conditions de propreté des surfaces variant d'un corps à l'autre il est nécessaire de faire un commentaire particulier sur chaque cas.

a) Aluminium

Les échantillons s'oxydent très facilement, aussi de grandes précautions sont-elles nécessaires pour leur préparation⁽¹⁷⁾. Les figures 6 montrent les résultats expérimentaux et théoriques avec le potentiel de Nordheim. L'intensité calculée est six fois plus faible, et le contraste peut s'annuler tandis qu'expérimentalement il subsiste toujours. Bien que l'intensité varie expérimentalement de façon linéaire avec la température il n'est pas possible d'affirmer que l'intensité observée est purement d'origine thermique..

b) Or

La propreté de l'or est, à priori, plus sûre. L'intensité calculée est en meilleur accord avec l'intensité observée. Le désaccord pour le contraste est toujours assez grand.

TABLEAU 1

Elément	Refl.	q/g	d'en ° A (1)	Position du diaph.	A (T) x 1000 Theor.	A (T) x 1000 Exp	C% Théorique Nordh	C% Bloch	C% Exp
Al $\theta_D = 370^\circ$	111	0.1	12700	//	1.2	2.5	0	8	20.5
				$\perp$	1.3	2.5	8	0	22.5
		0.2	35200	//	0.25	1.5	0	25	17
				$\perp$	0.25	1.5	25	0	20
	220	0.1	1480	//	0.35		0	33	
				$\perp$	0.35		33	0	
Au $\theta_D = 190^\circ$	111	0.1	58000	//	1.5		2.5	0.4	
				$\perp$	1.5		5	0	
		0.2	11600	//	0.4	0.7	8.8	2.5	20
				$\perp$	0.4	0.7	20	0	25
	220	0.1	5020	//	0.8		1	8	
				$\perp$	0.8		14.8	0	
Ni $\theta_D = 300^\circ$	111	0.2	5000	//	0.24	3.9	0	20	7
				$\perp$	0.3	4.2	20	0	21
MgO $\theta_D = 750^\circ$	220	0.1	2000	//	0.18	1.2	2	28	5
		0.1		$\perp$	0.185	1.2	16.5	0	15
		0.15		$\perp$	0.09		36	0	28
		0.2		$\perp$	0.06		45	0	21

(1) $d' = 2\pi/|\Delta k - \Delta \lambda|$ correspond à l'épaisseur maximum au delà de laquelle il n'y a plus de contraste dans le calcul à deux ondes.

c) Mg O

Les formules ont été adaptées à ce cas en supposant le corps monoatomique avec un facteur de structure moyen. Il y a le même désaccord pour les intensités mais les contrastes sont en bon accord avec l'hypothèse de Nordheim, ce qui s'explique par la nature ionique du composé.

d) Nickel

On peut vérifier que la diffusion par la surface est faible ⁽¹⁸⁾. L'intensité observée est toujours au moins 10 fois plus forte que celle calculée. Le contraste calculé avec l'hypothèse de Nordheim est toujours nul selon OG.

2°) Remarques et conclusion.

a) Remarques sur les facteurs de structure

Les expériences ne permettent pas de faire le choix entre le modèle de Nordheim et celui de Bloch, car aucun d'eux n'explique complètement le contraste observé.

Notons d'abord que le choix de l'approximation de Debye n'influence que l'ordre de grandeur de l'intensité calculée mais non son profil. Seule la loi de dispersion $\omega(q, \lambda)$ est affectée par ce choix, mais l'amplitude de diffusion reste la même à un facteur constant près.

Afin de résoudre ce désaccord avec l'expérience, nous avons cherché diverses explications.

- Les facteurs de structure pris dans ces calculs sont ceux des tables d'Ibers et Vaishstein⁽²⁷⁾. Les valeurs données pour les faibles angles de diffusion ($\frac{\sin \theta}{\lambda} < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$) sont susceptibles d'une erreur de 50 à 100% ⁽²⁸⁾. Dans l'hypothèse d'un potentiel d'interaction à un électron, il semble que ce soient ces valeurs qui doivent être mises en doute, car la mesure des distances d'extinction ξ_g donne une bonne valeur expérimentale de $f(g)$.

Dans l'approximation de Hartree le facteur de structure $f(q)$ est relié à la transformée de Fourier $Z_x(q)$ de la densité électronique par :

$$f(q) = 4\pi e^2 (Z - Z_x(q)) / q^2, \quad (33)$$

où $+Ze$ est la charge électrique du noyau atomique. La variation de $Z_x(q)$ pour q faible est mal connue si bien que la limite $f(0)$ est déjà entachée d'erreur. Le calcul self-consistent (faibles numéros atomiques) ou l'approximation de Thomas-Fermi permettent d'avoir une idée de l'ordre de grandeur. Mais il y a d'autres causes d'erreur possible.

- Comme l'ont noté Browne et Bauer ^(29,30), même pour les électrons rapides (50 kev) les effets de polarisation peuvent être non négligeables (augmentation de $f(0)$ de l'ordre de 1 Å) pour les faibles angles de diffusion.

- Il faudrait en principe tenir compte du potentiel répulsif non coulombien du noyau (potentiel de sphère dure) qui agit comme une fonction $\delta(r)$, soit une constante en transformée de Fourier. On peut aussi penser à orthogonaiser la fonction d'onde incidente à celle des électrons du coeur de l'ion ⁽⁴⁴⁾. Ceci introduit un pseudo potentiel répulsif assez localisé.

- Le potentiel de l'atome à l'intérieur du métal peut différer sensiblement de celui de l'atome isolé. Les électrons étant plus rapprochés des noyaux, on peut prévoir une diminution du facteur de structure.

Tous ces effets sont contradictoires, mais on peut avoir une idée de $f(0)$ avec la mesure directe du potentiel interne V_o ⁽⁴⁵⁾. Généralement les valeurs correspondantes de $f(0)$ sont inférieures aux valeurs calculées

$$(f(0) = \frac{\overline{wV(0)}}{2\pi}) :$$

	V_o exp	$f(0)$ exp	$f(0)$ calculé
Aluminium	12.3 ev	4.23 Å ⁰	6.1 Å ⁰
Or	25 ev	9 Å ⁰	12.9 Å ⁰

Les nouvelles valeurs que l'on peut ainsi prendre pour $f(0)$ ne changent sensiblement pas le contraste qui en particulier reste nul selon $\vec{OG}$ avec l'hypothèse de Nordheim pour l'aluminium et le Nickel. Il semble donc que le contraste soit assez insensible aux arguments précédents.

b) Phonons stationnaires

Les remarques précédentes nous amènent à nous affranchir de l'existence d'un libre parcours moyen fini pour les phonons à considérer leur quantification avec des conditions stationnaires. Ceci est fait en appendice A. Le déplacement d'un atome s'écrit alors :

$$\vec{u}_i = \sum_{\vec{q}, \lambda} \vec{\epsilon}_{\vec{q}, \lambda} \left(\frac{M}{N M \omega_{\vec{q}, \lambda} \left(1 - \frac{\sin 2\delta}{n\pi - 2\delta} \right)} \right)^{1/2} (a_{\vec{q}_{//} + \vec{q}_{\perp}} + a_{-\vec{q}_{//} + \vec{q}_{\perp}}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{i0}} \quad (34)$$

$$\cos (\vec{q}_{\perp} \cdot \vec{R}_{i0} + \delta(\vec{q}))$$

$$\text{avec } q_{\perp} = n \frac{\pi}{d} - \frac{2\delta(\vec{q})}{d}$$

On peut montrer dans un modèle simple que le déphasage δ , qui est celui introduit par Toulouse et Friedel ⁽⁸⁴⁾, est à peu près constant pour les valeurs considérées du vecteur de diffusion $\vec{q}$. Ce déphasage vaut en fait 0 ou $\pi/2$. Avec une telle quantification les transitions interbandes sont cohérentes On trouve finalement pour les termes interbandes qui sont seuls présents pour une diffusion parallèle à $\vec{OG}$, ainsi que nous l'avons vu :

$$I_R(d) = \frac{\pi}{4} M^2 \frac{d}{M} \frac{\delta^2}{f^2} \frac{k_D^2}{k_{BD}^2} \frac{T}{\theta_D} \left(- \frac{2g^2 f^2}{\delta^2 K^2} \log \left(1 - \frac{\delta^2 K^2}{4q^2 f^2} \right) f^2(g) \right) \quad (35)$$

$$\left(1 - \cos (\vec{\Delta k} \cdot \vec{\Delta \ell}) \cdot \vec{d} \frac{\sin (\vec{\Delta k} + \vec{\Delta \ell}) \cdot \vec{d}}{(\vec{\Delta k} + \vec{\Delta \ell}) \cdot \vec{d}} \right)$$

Cette formule représente un contraste assez différent de celui représenté par la formule (25), en particulier les maximums relatifs sont décalés de $-\xi_g/4$. Il semble cependant qu'une fois introduite l'absorption normale au moyen d'un facteur $\exp(-\mu d)$, il soit assez difficile, expérimentalement, de faire la différence entre les deux types variations (Fig. A.3), à moins de pouvoir situer exactement les positions relatives des maximum sur l'image obtenue dans le champ clair non diffusé, et celle obtenue avec le rayonnement diffusé. Il faudrait alors pouvoir déterminer exactement les conditions d'observation de ces deux images afin de situer les paramètres $\vec{\Delta}k$ et $\vec{\Delta}l$, car les maximum se déplacent entre les deux images. Une telle expérience ne constituerait cependant pas une mesure directe du déphasage $\delta(q)$, contrairement avec ce qui avait été écrit d'abord (19).

Rappelons encore une fois que ces conditions de quantification avec des phonons stationnaires semblent assez improbables.

c) Conclusion

En conclusion bien que nous ayons montré que l'intensité diffusée thermiquement soit susceptible de présenter un contraste, la question est encore largement ouverte. Par ailleurs il est possible que ce soit la simplification d'un potentiel à un électron qui doit être reconsidérée.

E - ETUDE DES PROCESSUS A DEUX PHONONS

1°) Estimation de l'intensité associée au processus à deux phonons.

L'ordre de grandeur des processus à deux phonons peut être estimé à partir de la formule (12) dans l'approximation à deux ondes; nous n'estimerons que la partie cohérente pour voir son influence sur le contraste, d'ailleurs la partie incohérente est beaucoup plus faible.

En supposant le vecteur de diffusion faible il vient :

$$\begin{aligned} \langle L | U(t, 0) | K \rangle &= \sum_{\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}}' \frac{2\pi}{m} i \frac{N}{2} \sum_{\varepsilon = \pm 1} \exp i \varepsilon' \vec{\Delta} \cdot \vec{d} \frac{1}{2MN} \sqrt{\frac{1}{\omega_{\vec{q}_1} \omega_{\vec{q}_2}}} \\ &\times \sum_{\varepsilon = \pm 1} \frac{1}{4} \{ f(\vec{q}) q^2 + \varepsilon (\vec{q}-\vec{g})^2 f(\vec{q}-\vec{g}) + \varepsilon' (\vec{q}+\vec{g})^2 f(\vec{q}+\vec{g}) + \varepsilon \varepsilon' q^2 f(\vec{q}) \} \\ & (a_{-\vec{q}_1}^+ + a_{\vec{q}_1}) (a_{-\vec{q}_2}^+ + a_{\vec{q}_2}) \end{aligned} \quad (36)$$

Cette formule pour les processus à deux phonons est approchée. Le signe $\sum'$ signifie que la somme doit se faire à un vecteur du réseau réciproque près, avec $\vec{q} = \vec{\ell} - \vec{k}$. Ceci donne tous calculs faits l'intensité relative des termes cohérents :

$$I_R(r_0) = \frac{\pi \delta^2}{4F^2} \frac{1}{2S} \frac{1}{M^2} (q^4 f^2(\vec{q}) \cos^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} + g^4 f^2(\vec{g}) \sin^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d}) \sum_{\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}} \frac{(k_B T)^2}{\omega_{\vec{q}_1} \omega_{\vec{q}_2}} \quad (37)$$

$\vec{q}_1$ et $\vec{q}_2$ étant inférieurs en volume absolue à k_D , on peut remplacer pratiquement $\sum'$ par $\sum$. En posant $\alpha = \frac{q}{2k_D}$ il vient alors dans l'hypothèse de Debye :

$$\sum_{\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{q}} \frac{1}{\omega_1^2 \omega_2^2} = \frac{1}{s^4} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{k_D} \int_0^1 d\eta \int_0^{\min \{1-\eta, 1/2\}} \frac{d\mu}{\eta^2 - \alpha^2 \mu^2} \quad (38)$$

Le domaine de variation des intégrales est schématisé sur la figure 14. Cette figure nous montre la raison pour laquelle nous pouvons nous restreindre à la sommation simple $\sum$. Avec un vecteur du réseau réciproque $|\vec{q} + \vec{g}|$ est grand, α devient grand et le domaine de variation diminue rapidement et de plus α^2 intervient au dénominateur dans la formule 38.

Cette intégrale peut être évaluée comme une série, mais c'est assez fastidieux. Une évaluation par excès consiste à prendre 1 comme borne supérieure d'intégration sur μ . Il vient alors l'intégrale :

$$\frac{1}{2\alpha} \int_1^{1/\alpha} \frac{1}{x} \log \frac{1+x}{1-x} dx \sim \frac{1}{\alpha} \left[\frac{\pi^2}{8} - \alpha \right]$$

En prenant α petit, une bonne évaluation est donc α^{-1} . La formule des termes à deux phonons s'écrit alors :

$$I_{R_2}(r_o) = \frac{\pi \delta^2}{4f^2} \left(\frac{k_B T}{MS^2} \right)^2 \frac{4\pi d}{8\pi^3 q} (q^4 f^2(q) \cos^2 \gamma d + g^4 f^2(g) \sin^2 \gamma . d) \quad (39)$$

En comparant à la formule à un phonon pour q petit, il vient pour les intensités intéressant le contraste (quand il existe) :

$$I_2/I_1 = \frac{M^2 k_D^2}{2Mk_B e_D} \frac{1}{\pi^2} \frac{T}{\theta_D} \frac{g^4}{q} \frac{f^2(g)}{f^2(q)} \quad (40)$$

Comme l'ordre de grandeur du contraste des processus à deux phonons est donné par le terme $g^4 f^2(g)$, le calcul précédent s'applique, aussi bien avec le potentiel de Bloch. Le terme prépondérant étant en $\sin^2 \gamma . d$, le contraste des termes à deux phonons est inversé.

A la température ambiante $T = 300^\circ K$, pour l'or nous trouvons que les termes à deux phonons représentent le quart de l'intensité cohérente à un phonon, et pour l'aluminium le tiers (pour $q = 0,2 g$).

Les termes à deux phonons sont donc une cause d'atténuation du contraste. Ils doivent avoir une influence sur la résistivité électrique des métaux. C'est cette influence que nous allons estimer dans le second paragraphe.

2°) Résistivité associée aux processus à deux phonons ^(31,35)

En tenant compte uniquement des processus à un phonon, les théories usuelles de la résistivité thermique prédisent des lois linéaires en température T pour les hautes températures. Ainsi que l'ont noté Sham et Ziman ⁽⁶²⁾ deux effets ayant des conséquences opposées sont ainsi négligés : les termes multiphonons et le changement du facteur de Debye Waller. Les corrections du premier ordre en T se font en évaluant la contribution $\rho_2(T^2)$ du terme à deux phonons (Franzak et Bailyn ⁽³¹⁾) et en incluant le facteur de Debye Waller dans les temps de relaxation. Cette dernière opération qui donne une contribution négative $\Delta\rho'(T^2)$ est précisée au paragraphe d. En restant dans l'optique de ce chapitre II nous verrons que la correction totale dépend beaucoup du potentiel utilisé. Le calcul ⁽³⁵⁾ que nous présentons des termes à deux phonons est postérieur à celui de Franzak et Bailyn, mais plus direct et plus simple. Nous prendrons l'hypothèse de Nordheim qui est proche de celle de l'ion rigide dans l'approximation adiabatique; dans ce modèle les électrons de conduction écrantent le mouvement de l'ion; dans la limite des faibles fréquences (ω_{BD}/ω) ceci signifie qu'ils suivent l'ion et que le potentiel ainsi créé peut être considéré comme lié au centre $\vec{R}_i$ de l'ion.

Dans cette approximation l'hamiltonien total H s'écrit avec des notations évidentes : $H = H_e + H_{ph} + H_I$ avec toujours :

$$H_e = T + \sum_{R_{io}} v(\vec{r} - \vec{R}_{io}) ; \vec{R}_i = \vec{R}_{io} + \vec{u}_i \quad (41)$$

Les fonctions propres de H_e sont des ondes Bloch. Pour les électrons de conduction, afin de pouvoir faire les calculs nous prendrons des ondes planes :

$\exp(i \vec{k} \cdot \vec{r}) / \Omega^{1/2}$, d'énergie $\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, Ω volume du métal. En faisant la transformation canonique (3), valable pour un métal monoatomique, l'hamiltonien phonon se réécrit :

$$H_{ph} = \sum_{q,\lambda} \hbar \omega_{q,\lambda} (a_{q\lambda}^\dagger a_{q\lambda} + \frac{1}{2}) \quad (42)$$

L'hamiltonien d'interaction est :

$$H_I = \sum_{R_{io}} [v(\vec{r} - \vec{R}_{io} - \vec{u}_i) - v(\vec{r} - \vec{R}_{io})] \quad (43)$$

en écrivant :

$$v(\vec{r}) = 1 / (2\pi)^3 \int v(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 q, \quad (44)$$

on peut distinguer le terme à un phonon

$$H_T^{(1)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{R_{io}} \int v(q) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_{io})} (i\vec{q} \cdot \vec{u}_i) d^3 q \quad (45)$$

et le terme à deux phonons

$$H_I^{(2)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{R_{io}} v(q) e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{R}_{io})} \frac{-(q \cdot u_1)^2}{2} d^3q \quad (46)$$

Le terme, $H_I^{(1)}$ est habituellement pris pour le calcul de la résistivité, nous traiterons également le terme $H_I^{(2)}$. Nous ferons toujours l'hypothèse de Debye qui consiste à négliger la dispersion des phonons et à traiter le solide comme continu; la fréquence s'écrit alors : $\omega_{q,\lambda} = s q$

a) Calcul de $P_{kk'}$ - probabilité de transition de l'état $\vec{k}$ à l'état $\vec{k}'$

$P_{kk'}$ est la somme des probabilités de transitions élémentaires $P_{kk', 12}$ faisant intervenir les phonons 1 et 2.

$$P_{kk'} = \sum_{12} P_{kk', 12} \quad (47)$$

Posons $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$; en effectuant des calculs classiques, on peut écrire, en omettant pour le moment les Umklapp

$$P_{kk', 12} = \frac{2\pi}{M} \frac{\hbar^2}{\Omega} q^4 v^2(q) \frac{1}{(2M\hbar)^2} N^2 \frac{1}{\omega_1 \omega_2} \times$$

$$\left[\delta_{\vec{q}_1 + \vec{q}_2, \vec{q}} \delta(\epsilon_{\vec{k}', -\vec{k}} - \hbar(\omega_1 + \omega_2)) N_1 N_2 + \delta_{\vec{q}_1 + \vec{q}_2, -\vec{q}} \delta(\epsilon_{\vec{k}', -\vec{k}} + \hbar(\omega_1 + \omega_2)) (N_1 + 1)(N_2 + 1) \right.$$

$$\left. + \delta_{\vec{q}_1 - \vec{q}_2, \vec{q}} \delta(\epsilon_{\vec{k}', -\vec{k}} - \hbar(\omega_1 - \omega_2)) N_1 (N_2 + 1) + \delta_{\vec{q}_1 - \vec{q}_2, -\vec{q}} \delta(\epsilon_{\vec{k}', -\vec{k}} + \hbar(\omega_1 - \omega_2)) N_2 (N_1 + 1) \right] \quad (48)$$

avec $N_1 = N(\omega_1) = 1 / (e^{\hbar\beta\omega_1} - 1)$, $\beta = 1/k_B T$

Cependant étant donné $\vec{k}$ et $\vec{k}'$, un seul type de terme de la somme (48) intervient; on peut distinguer lequel avec la quantité $e = \hbar s |\vec{q}| / (\epsilon_{\vec{k}', -\vec{k}})$

$$1^0) |e| < 1.$$

Ce cas peut être dit "elliptique", en effet $|e|$ est l'excentricité de l'ellipse sur laquelle doit se situer l'extrémité de $\vec{q}_1$ et $\vec{q}_2$ (Fig.15).

De plus il y a les conditions de l'hypothèse de Debye qui font que :

$$q_1 < k_D$$

$$q_2 < k_D$$

En posant (49) $\omega_1 = s q_1 = 0,5 (\omega - \xi)$

$$\omega_2 = s q_2 = 0,5 (\omega + \xi)$$

On peut écrire :

$$P_{kk'} = P(q) \int_{sq}^{2sk_D} d\omega \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k \mp \hbar\omega) \int_0^{\min(2k_D s - \omega, sq)} d\xi \quad (50)$$

$$\times \begin{cases} N(\omega_1) \cdot N(\omega_2) & \text{pour } \epsilon_{k'} - \epsilon_k > 0 \\ (N(\omega_1) + 1) (N(\omega_2) + 1) & \text{pour } \epsilon_{k'} - \epsilon_k < 0 \end{cases}$$

Le signe est + ou - selon que les deux phonons sont émis ou absorbés.

$$P(q) = \frac{\hbar}{16\pi\Omega} \frac{c^3 v^2(q)}{M^2 s^4}$$

2°) $|e| > 1$

La figure est alors la suivante : (Fig. 15). En posant maintenant (49')

$$\omega_1 = sq = 0,5 (\xi - \omega)$$

$$\omega_2 = sq = 0,5 (\xi + \omega) \quad , \text{ on peut écrire}$$

$$P_{kk'} = P(q) \int_{sq}^{2k_D s} d\xi \int_0^{2k_D s - \xi} d\omega \begin{cases} \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega) N_1 (N_2 + 1), & \text{si } \epsilon_{k'} > \epsilon_k \\ \delta(\epsilon_{k'} - \epsilon_k + \hbar\omega) (N_1 + 1) N_2, & \text{si } \epsilon_{k'} < \epsilon_k \end{cases} \quad (51)$$

Les expressions (50) et (51) ne sont pas intégrables, néanmoins, comme nous attendons que les termes à deux phonons soient surtout importants à haute température, nous allons faire le calcul à haute température en approximant $N(\omega)$ et $N(\omega) + 1$ par $k_B T / \hbar\omega$.

En posant d'autre part, les variables sans dimensions :

$$\eta = \hbar \omega / 2 \varepsilon k_D$$

$\xi = |\omega| / 2 \varepsilon k_D$, le résultat de l'intégration permet d'écrire $P_{kk'}$ sous la forme :

$$P_{kk'} = \frac{2 P(q) (k_B T)^2}{\hbar^2 |\xi_{k'} - \xi_k|} L(\eta, \xi) \quad (52)$$

avec la définition suivante de $L(\eta, \xi)$ Fig. 16.

- ① η ou $\xi > 1$: $L(\eta, \xi) = 0$
- ② $1 - \eta < \xi < \eta$: $L(\eta, \xi) = 0$
- ③ $\xi < \eta$ et $1 - \eta$: $L(\eta, \xi) = \log \left| (1 - 2\xi) \frac{\xi + \eta}{\xi - \eta} \right|$
- ④ $\eta < \xi < 1 - \eta$: $L(\eta, \xi) = \log \left| \frac{\xi + \eta}{\xi - \eta} \right|$
- ⑤ $1 - \eta$ et $\eta < \xi < 1$: $L(\eta, \xi) = - \log |1 - 2\xi|$

b) Résistivité, calcul du temps de relaxation

Dans ce modèle isotrope, avec dégénérescence de spin, la règle de Matthiesen s'applique, cela nous permet de considérer chaque processus séparément. Le temps de relaxation s'écrit (Fig. 17) :

$$\frac{1}{\tau_k} = \sum_{k'} (1 - \cos \theta_{kk'}) P_{kk'} \quad (53)$$

Nous devons remarquer que le principe d'exclusion ne joue pas parce que nous avons fait l'hypothèse que $N(\omega) \approx N(\omega) + 1$, ceci entraîne que $P_{kk'} = P_{k'k}$; la formule (53) suppose donc que $|\xi_{k'} - \xi_k| \ll k_B T$ donc que nous sommes à haute température.

Etant donnée la proximité de l'énergie de Fermi des électrons $\vec{k}$ et $\vec{k}'$; nous écrivons :

$$k' = k_F + \Delta k$$

$$k = k_F$$

Le paramètre ξ s'écrit $\frac{1}{2} k_F |\Delta k| / 2 sk_D$.

L'inverse du temps de relaxation associé aux processus à deux phonons s'écrit en posant $\mu = \min \{1, k_F/k_D\}$:

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{2m k_D^7}{\pi^3 \frac{1}{2} k_F^3} \left(\frac{k_B T}{MS^2} \right)^2 \int_0^\mu d\eta \, 2 \int_0^{\frac{1}{2}} \eta^6 v^2(2k_D \eta) \frac{d\xi}{\xi} L(\eta, \xi) \quad (54)$$

Le facteur 2 devant l'intégration sur ξ est détaché pour rappeler que l'intégration normalement faite sur entre $-2sk_D$ et $2sk_D$, est faite sur sa valeur absolue entre 0 et $2sk_D$. L'intégration sur ξ de 0 à 1 est faite dans l'appendice C; cette intégrale est désignée par $L(\eta)$.

Nous l'approximerons par un polynôme :

$$L(\eta) = -2\eta^5 - 3\eta^4 + 18\eta^3 - 14\eta^2 - 4\eta + 5 \quad (55)$$

Rappelons la formule donnant le temps de relaxation normal :

$$\frac{1}{\tau_1^N} = \frac{4}{\pi} \frac{n}{a^3} \frac{k_B T}{MS^2} \frac{mk_F}{\frac{1}{2} k_F^3} \int_0^{\min[1, k_D/2k_F]} \mu^3 v^2(2k_F \mu) d\mu \quad (56)$$

c) Estimation des processus Umklapp

Le calcul précédent ignore les processus Umklapp. En écrivant les formules (48) il faut tenir compte de toute l'équivalence :

$$\sum_{\vec{R}_{i0}} \exp(i \vec{\Delta} \vec{q} \cdot \vec{R}_{i0}) = \frac{2\pi}{\omega} \left\{ \delta(\vec{\Delta} \vec{q}) + \sum_{\vec{g} \neq 0} \delta(\vec{\Delta} \vec{q} + \vec{g}) \right\} \quad (57)$$

Les derniers termes donnent les processus Umklapp. Ce sont eux qui étaient prépondérants dans le calcul du paragraphe 1. A cause de l'impératif de la conservation de l'énergie ils n'interviennent qu'en nombre limité. Néanmoins la négligence des processus Umklapp introduit une différence importante entre le potentiel de Nordheim et celui de Bloch : la résistivité est nulle avec le potentiel de Bloch, si on s'en tient aux processus normaux.

Le calcul des probabilités de transitions à deux phonons est tout à fait semblable au précédent; il vient :

$$P_{kk'} = \frac{(k_B T)^2}{8\pi \Omega \hbar^2 M^2 s^4} \frac{(\vec{g} + \vec{q})^4 v^2(\vec{g} + \vec{q})}{s (2k_D)^2} \frac{1}{\eta \xi} L(\eta, \xi) \quad (58)$$

avec toujours la même définition de $L(\eta, \xi)$. Les difficultés commencent avec le calcul du temps de relaxation (53) qui s'écrit maintenant :

$$\frac{1}{\tau_{kg}} = \sum_{\vec{q}} P_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}} (1 - \cos \theta') \text{ avec } \theta' = (\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}) \quad (59)$$

Le temps de relaxation est anisotrope, car il dépend des directions respectives de $\vec{k}$ et $\vec{g}$. Afin d'avoir une idée de l'ordre de grandeur, nous calculerons sa valeur quand $\vec{k}$ et $\vec{g}$ sont parallèles. Comme k_D est de l'ordre de $g/2$ la figure est la suivante: (Fig. 18).

En évaluant θ' en fonction de θ , et $d\xi$ en fonction de $q \sin \theta d\theta$ le changement de variable est maintenant

$$2\pi q^2 dq \sin \theta d\theta = \frac{2\pi m (2k_D)^3 s}{\hbar |\vec{g} + \vec{k}_F|} \eta d\eta d\xi$$

En posant $\beta = |g|/2k_D$ et $\gamma = |2k_F - |g||/2k_D$, il vient,

$$\frac{1}{\tau_2^U} = \frac{32k_D^4}{8\pi^3} \frac{k_B T}{Ms^2} \frac{2mk_D^3}{\hbar^3 k_F} \frac{k_F^2}{(g+k_F)^4} \int_{\min\{\gamma, 1\}}^{\min\{\beta, 1\}} (\beta^2 - \eta^2)^3 v^2(\vec{g} + \vec{q}) L(\eta) d\eta \quad (60)$$

Notons la formule donnant le temps de relaxation associé au processus Umklapp à 1 phonon :

$$\frac{1}{\tau_1^U} = \frac{m}{\hbar^3} \frac{Z_m}{4\pi a^3} \frac{k_B T}{Ms^2} \frac{k_D^4}{(\vec{k}_F + \vec{g})^3} \int_{\min(2\gamma, 1)}^{\min(2\beta, 1)} \frac{d\eta}{\eta} (\beta^2 - \eta^2)^2 v^2(\vec{g} + \vec{q}) \quad (61)$$

avec $\eta = q/k_D$

d) Correction due à la variation du facteur de Debye-Waller ^(33,62)

Le second effet dont on ne tient pas compte est la variation du facteur de Debye-Waller, le facteur s'introduit dans les expressions (45) et (46) quand on fait la moyenne thermique sur les configurations possibles du cristal (voir par exemple Glauber⁽²¹⁾). La correction de premier ordre $\Delta\rho'$ s'obtient en introduisant le premier ordre du développement du facteur de Debye Waller dans les formules (56) et (61). Il faut cependant retrancher la valeur de ce développement à $T = 0^\circ\text{K}$. Soit donc :

$$e^{-2W(T)} - e^{-2W(0)} \approx -3 \frac{M^2(k-k')^2}{M} \frac{1}{K_B \theta_D} \left(\frac{T}{\theta_D} - \frac{1}{4} \right) \quad (62)$$

Cet effet s'introduit très facilement dans les calculs à la machine. Il est de sens contraire à celui introduit par les termes à plusieurs phonons; ceci explique que l'on néglige habituellement ces deux effets en bloc, bien qu'il ne soit évident (Sham et Ziman⁽⁶²⁾) qu'ils se compensent, ainsi que nous le verrons au paragraphe f. Auparavant nous discuterons deux autres effets qui viennent encore compliquer la situation.

e) Analyse des courbes expérimentales. Effet de la dilatation.
Exemple de l'Etain blanc

A haute température peu de métaux suivent expérimentalement la loi de Borélius-Gruneisen. Pour faire l'analyse des résultats expérimentaux il faut éviter plusieurs écueils. Cette analyse doit être faite quelques dizaines de degrés au-dessous du point de fusion T_F , afin d'éliminer l'augmentation brusque de la résistivité due à l'apparition de lacunes. La seconde difficulté a longtemps été l'existence de transitions de phases.

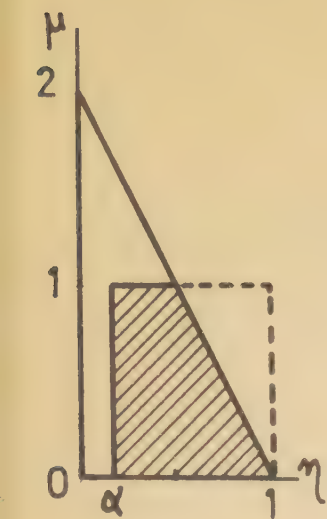


Fig. 14 : Domaine d'intégration de la formule 38.

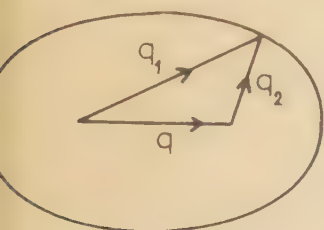


Fig. 15 : as elliptique.

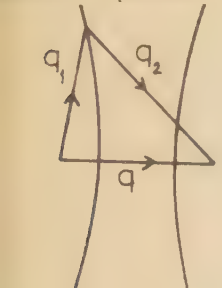


Fig. 15' : as hyperbolique.

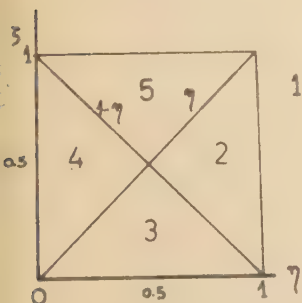
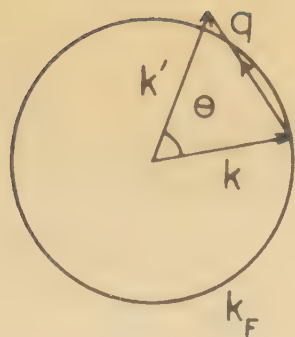
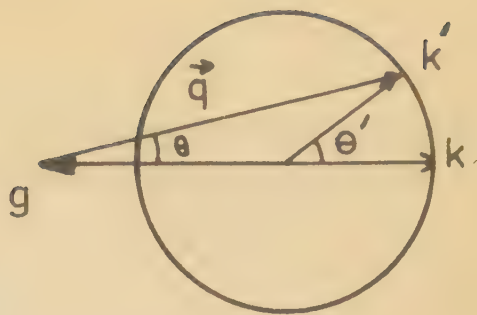


Fig. 16 : Définition de $L(\eta, \xi)$



Processus N



Processus U

Fig. 17 : Calcul du temps de relaxation.

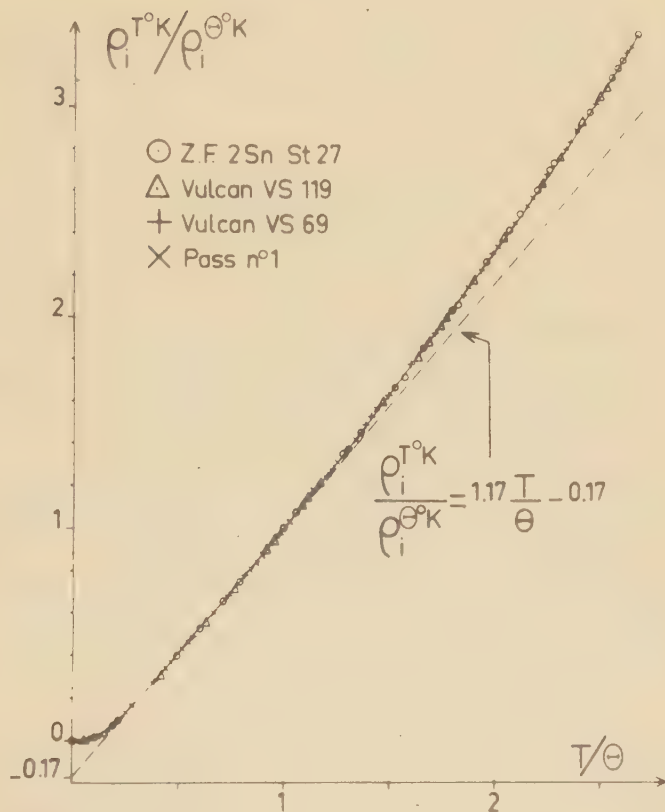


Fig. 18 : Résistivité de l'Étain Blanc. (courbe reproduite à partir de la thèse de Reich, avec son aimable autorisation)

Fig. 15 : as elliptique.

Fig. 15' : as hyperbolique.

Fig. 16 : Définition de $L(\eta, \xi)$

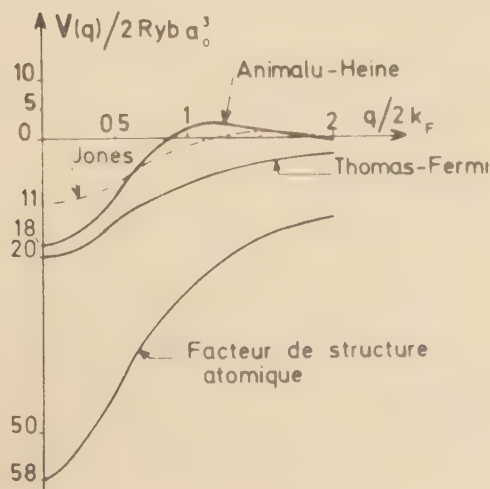


Fig. 19 : Les différents types de potentiels utilisés dans le chapitre II. Le potentiel tiré du facteur de structure atomique est valable uniquement pour les électrons rapides.

Une fois clarifié ces deux points, l'analyse peut se faire de la façon suivante : dans une certaine gamme de température ($\sim 200^\circ\text{C}$) nous essayons la forme de Borélius Gruneisen,

$$\rho(T)/\rho(\theta_D) = 1.17 \frac{T}{\theta_D} - 0.17 \quad (63)$$

ou encore une forme plus simple

$$\rho(T) = AT - B \quad (64)$$

et nous regardons les écarts à cette loi. Ce sont ces écarts qui sont portés dans le tableau 2, avec chaque fois la température correspondante.

Du point de vue théorique l'approche de la résistivité thermique que nous avons faite néglige encore deux effets.

Le premier noté par Mott ⁽³⁴⁾ est l'extension de la fonction de Fermi-Dirac à température non nulle. Le calcul exact montre que la résistance calculée est légèrement diminuée par cet effet. Mott explique ainsi les résistivités des métaux de transition à haute température (Pt, Pd).

Le second effet est la dilatation du réseau qui diminue la densité électronique et surtout change la température de Debye θ_D . Le changement de θ_D en fonction du volume V constitue d'ailleurs une définition de la constante γ de Gruneisen qui est voisine de 2 :

$$\gamma = - \partial \log \theta_D / \partial \log V \quad (65)$$

En ne tenant pas compte de la dilatation du réseau nous faisons donc une erreur $\Delta\rho/\rho$ que nous pouvons estimer à partir d'une formule donnant la résistivité en fonction du paramètre du réseau, par exemple (Pines ⁽²⁰⁾, p. 270) :

$$\frac{1}{\tau} \propto (E_F)^2 \frac{kT}{(k\theta_D)^2} \quad (66)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = - \frac{\Delta n}{n} - \frac{\Delta\tau}{\tau} = (-\alpha + 6 \alpha \gamma) (T - T_0) \quad (67)$$

T_0 étant la température à laquelle nous prenons les "constantes", et α étant le coefficient de dilatation linéaire moyen entre T_0 et T . Cette dernière formule montre que l'effet de la dilatation sur la température de Debye est nettement le plus important. Comme par ailleurs il y a aussi une erreur expérimentale

systématique de l'ordre de (0,5%) sur la résistivité si on ne tient pas compte de la dilatation de l'échantillon (voir par exemple thèse de Reich ⁽⁴⁶⁾), on peut s'en tenir comme Jones ⁽³²⁾ à la variation de ρ_D . Ce dernier explique ainsi les écarts par valeurs supérieures à la relation de Borélius-Gruneisen pour les métaux nobles : Cu (3%) et Au (3%).

Dans certains cas la déviation est beaucoup plus importante et il est nécessaire de regarder d'assez près l'effet de la dilatation. Nous illustrerons ceci par le cas de l'étain blanc, dont la courbe de résistivité à pression constante présente une déviation très marquée et régulière en $(T - \theta_D)^2$ par rapport à la loi de Borélius-Gruneisen. Cette courbe a été tracée par Reich ⁽⁴⁶⁾ et est reproduite ici sur la figure 18. La déviation à la température de fusion est telle que :

$$\Delta\rho/\rho_1 = 0.12$$

L'estimation de l'effet de dilatation nécessite la connaissance des coefficients de dilatation et de la constante de Gruneisen dans une gamme étendue de température. Ces valeurs sont les suivantes ^(86,87)

T	65°K	85°K	283K°	498°K
$\alpha_{//} \times 10^5$	24.7	26.7	33.4	41
$\alpha_{\perp} \times 10^6$	8.0	10.3	16.3	20

La "constante" de Gruneisen est constante et égale à 2 ⁽⁸⁷⁾.

La variation de volume entre la température de Debye $\theta_D = 182^\circ$, et la température de fusion $T_F = 505^\circ\text{K}$ est donc :

$$\frac{\Delta V}{V} = 10^{-8} [100 \times 61.3 + 216 \times 73.5] \approx 2.2 \cdot 10^{-2}$$

Ceci implique donc une augmentation théorique $\Delta\rho$ de la résistivité donnée par $\Delta\rho/\rho = 2 \gamma \Delta V/V = 8.8\%$.

Une partie de la déviation reste donc inexpliquée, et nous pouvons penser que ces 3% proviennent des termes à plusieurs phonons. Cependant ces termes peuvent se trouver plus que compensés par la variation du facteur de Debye-Waller, ainsi que le montre le résultat théorique au premier ordre en température de $\Delta\rho/\rho_1 = -3\%$ obtenu avec le pseudo-potentiel de Animalu-Heine (dont la validité est partiellement vérifiée par des expériences d'effet de Haas-Van Alphen⁽⁸⁹⁾). L'exemple précédent montre les difficultés que l'on peut rencontrer dans l'interprétation des courbes expérimentales tracées à pression constante. La façon la plus probante de vérifier ce point de vue sur la dilatation est de la supprimer en faisant les mesures à volume constant en appliquant une pression, comme l'ont fait Dugdale et Guban⁽⁸⁸⁾ pour les métaux alcalins.

A volume constante la loi de Borélius-Gruneisen semble vérifiée à moins de 1% près : tableau 2. (Remarquons cependant que pour le lithium la résistivité augmente légèrement avec la pression).

Dans l'ensemble l'explication de Jones paraît donc suffisante. Ce fait ne permet cependant pas de reconnaître les deux points que nous avons discutés. En effet l'examen théorique des processus à deux phonons et des déviations dues au facteur de Debye-Waller procure un test sur la validité du pseudo-potentiel. La déviation totale dépend en effet beaucoup du choix de ce dernier ainsi que nous allons le voir.

f) Résultats : influence du choix du pseudo potentiels

Afin de montrer l'importance de ce choix nous avons pris trois potentiels que nous présenterons brièvement.

D'abord le potentiel de Thomas-Fermi, particulièrement simple, dont la transformée de signe constant est :

$$V(q) = \frac{-4\pi ze^2}{q^2 + k_{FT}^2} \quad (68)$$

avec $k_{FT}^2 = 12\pi n_0 e^2 m / \hbar^2 k_F^2$, n_0 étant la densité électronique et ze la charge de l'ion. On peut faire analytiquement les calculs⁽³⁵⁾ avec ce type de potentiel, mais cela ne présente pas beaucoup d'intérêt, nous les avons ^{faits} ici à la machine.

Le second type de pseudo-potentiel utilisé ici, valable pour les métaux

monovalents, est celui proposé par Jones dans son article ^[32] de revue. Nous le prendrons avec le coefficient valable pour le sodium :

$$\tilde{V}(q) = 0.37 E_F \frac{4\pi}{3} r_S^3 \frac{3(\sin q r_S - q r_S \cos q r_S)}{q^3 r_S^3} \quad (69)$$

$\frac{4\pi}{3} r_S^3$ est le volume atomique.

Dans l'estimation de Jones les processus Umklapp entrent pour 75,5% de la résistivité, donnant ainsi, dans le cas du sodium, une valeur théorique de la résistivité coïncidant avec la valeur expérimentale de $4.27 \cdot 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ à 0°C . Avec notre estimation des processus Umklapp, leur contribution est de 60% de la résistivité totale pour le sodium. Notre estimation des processus Umklapp n'est donc pas trop mauvaise.

La méthode exposée s'applique très facilement pour n'importe quelle forme de potentiel. Comme de toute façon il est plus pratique d'avoir recours aux calculs sur machine, il n'est pas gênant d'avoir un potentiel $v(q)$ dont la donnée ne soit pas littérale. C'est ainsi que le troisième type de pseudo-potentiel que nous utiliserons est le pseudo-potentiel calculé par Animalu et Heine ⁽⁴⁷⁾ pour 25 éléments. La forme de ce pseudo potentiel est représentée et comparée avec les autres choix possibles, dans le cas du sodium, sur la figure 19.

Le tableau 2 donne les déviations théoriques totales calculées avec les trois types de pseudo-potentiels. Les résultats intermédiaires, qui ne sont pas sans intérêt, en particulier en ce qui concerne les importances relatives des processus Umklapp pour le terme à un phonon, sont consignés en appendice D.

D'une façon générale, avec une exception flagrante pour le Lithium, le pseudo-potentiel le plus raffiné donne des déviations théoriques $\Delta\rho/\rho_1$ plus faibles en valeur absolue, donc en meilleur accord avec la situation expérimentale. Ceci est particulièrement frappant pour le potassium pour lequel la déviation à la température de fusion est réduite de - 28% à - 6%.

E_{rev}	+ $\Delta\rho/\rho_1$ à 0°C			+ $\Delta\rho/\rho_1$ à T_F			$\Delta\rho/\rho_1$ exper		
	T.F.	Jones	A.H.	T.F.	Jones	A.H.	T	Pete	Ω et
Li	-0.03	-0.01	-0.04	-0.09	-0.05	-0.10	290	-0.012	0.00
Na	-0.09	-0.06	-0.03	-0.14	-0.08	-0.05	295	0.23	0.00
K	-0.20	-0.11	-0.04	-0.28	-0.16	-0.06	295	0.37	0.00
Ca	-0.04	////	-0.013	-0.28	////	-0.09			
Al	-0.02	////	-0.018	-0.16	////	-0.14			
Cu	-0.01	-0.007		-0.13	-0.07		T_F	0.03	0.00
Ag	-0.017	-0.008		-0.11	-0.05				
Au	-0.018	-0.01		-0.11	-0.06		T_F	0.03	0.00
Pb	-0.11	////	-0.07	-0.30	////	-0.13			
Sn		////	-0.014		////	-0.03	T_F	0.12	0.03

Tableau 2- Déviation théorique totale $\Delta\rho/\rho_1 = (\rho_2 + \Delta\rho')/\rho_1$, calculée avec le potentiel de Thomas-Fermi et les pseudo potentiels de Jones et Animalu-Heine, pour la température de 0°C et la température de fusion.

Pour les métaux alcalins les résultats expérimentaux à pression ou volume constants sont tirés de l'article de Dugdale et Guban⁽⁸³⁾. Pour les métaux nobles la valeur à pression constante est tirée de l'article de Gerritsen⁽³⁴⁾; la valeur à volume constant tient compte théoriquement de la correction de Jones. Pour l'étain la valeur est tirée de la thèse de Reich⁽⁴⁶⁾, la correction à volume constant figure dans le présent texte.

g) Conclusion

L'examen comparé à l'expérience du rapport sans dimension $\Delta\rho/\rho_1$ de la déviation théorique due aux effets opposés des termes à plusieurs phonons et du changement de facteur de Debye-Waller, divisée par la résistivité théorique des termes à un phonon procure un test sur la validité de la forme du pseudo potentiel utilisé; ce rapport ne dépend en effet que de la forme du pseudo-potentiel. Ce test constitue, bien entendu, une condition nécessaire mais non suffisante.

Notons que les meilleurs résultats pour la résistivité sont obtenus pour les pseudo-potentiels dont la transformée de Fourier change de signe (figure 19). Une telle forme de potentiel serait évidemment bien agréable pour expliquer les contrastes obtenus dans les expériences de Microscopie Electronique à filtrage de vitesse, mais on ne voit pas comment la justifier. Les pseudo potentiels valables pour les électrons proches de la surface de Fermi sont bien différents de celui vu par des électrons de 80 kev. (Fig. 19) : en effet les électrons de conduction pénètrent moins dans le coeur de l'ion.

La dernière remarque sera qu'il n'y a aucune évidence expérimentale ou raison théorique pour négliger les termes à plusieurs phonons. L'étude du contraste dans la diffusion quasi-élastique en microscopie électronique, peut donc nous donner une idée de l'importance des termes à plusieurs phonons, qui ^{soient} mieux séparés du facteur de Debye-Waller que dans les expériences de résistivité.

CONCLUSION SUR LE CHAPITRE II

Le calcul de la diffusion thermique des électrons, avec l'hypothèse d'un potentiel $V(r)$ à un électron, rend imparfaitement compte des expériences. Néanmoins nous avons pu voir que les résultats étaient très sensibles au choix de ce potentiel, et aux conditions de quantification des phonons.

Il semble cependant que le problème pratique du calcul de la diffusion des électrons rapides, soit bien résolu par la méthode exposée, et que les difficultés résident essentiellement dans le choix du type d'interaction avec la matière (de ce point de vue des expériences systématiques sur le métal le plus élémentaire possible, le Lithium, devraient être d'un grand intérêt).

Cette conclusion est appuyée par l'étude de la résistivité qui devrait théoriquement montrer de fortes déviations par rapport à la loi linéaire de Børélius Gruneisen, quand on applique à la lettre l'hypothèse de Nordheim.

CHAPITRE III

ETUDE DES MODES DE PLASMONS LOCALISES

INTRODUCTION - Methode semi-classique.

A - DIFFUSION DES ELECTRONS PAR LES LAMES MINCES - METALLIQUES

- 1) Inventaire des modes propres.
 - a) Modes de volume.
 - b) Modes de surfaces.
- 2) Diffusion des électrons.
 - a) Modes de volume.
 - b) Modes de surface.
 - c) Remarques sur le temps de vie des modes de surface.
- 3) Diffusion des électrons en microscopie électronique.

B - PLASMONS DE SURFACE DANS LES GEOMETRIES SPHERIQUES

- 1) Calcul de la diffusion des électrons par la méthode semi-classique de Stern et Ferrell.
 - a) Equations de Maxwell - Description des modes propres.
 - b) Diffusion d'un électron incident.
- 2) Rayonnement par les précipités.
 - a) Domaine de validité des équations du paragraphe 1.
 - b) Cas des petits précipités.
- 3) Rayonnement par les bulles proches.
 - a) Développements limités des fonctions de Bessel.
 - b) Calcul des relations de dispersions.
 - c) Radiation par les bulles proches de la surface.
- 4) Rayonnement par les bulles profondes.
- 5) Observations expérimentales.

Conclusion

C - PLASMONS LOCALISES DANS UN GRADIENT DE DENSITE ELECTRONIQUE

Description de l'expérience de Spalding, Villagrana et Chadwich.

- 1) Methode des équations de Bloch.
- 2) Calcul de la diffusion en négligeant la dispersion.
 - a) Solution de l'équation sans second membre.
 - b) Remarques.
 - c) Solution de l'équation totale.
 - d) Intensité diffusée.
 - e) Cas des densités lentement variables.
 - f) Précision des mesures.
 - g) Domaine de validité et extension du résultat précédent.
- 3) Modes de plasmons localisés et méthode de Bloch.
 - a) Effet de la dispersion introduite par la pression hydrostatique.
 - b) Solution approchée des équations de Bloch.
 - c) Stabilité de la solution obtenue.
- 4) Calcul du potentiel associé aux modes propres dans l'approximation de la phase stationnaire.
- 5) Discussion des résultats de l'expérience de Spalding, Villagrana et Chadwick.

Conclusion sur le paragraphe C.

C H A P I T R E I I I

ETUDES DES MODES DE PLASMONS LOCALISES

INTRODUCTION

Dans les métaux normaux, c'est à dire dans lesquels les électrons de conduction peuvent être considérés comme libres, le problème des plasmons de volume semble aujourd'hui bien décrit par l'approximation de la phase aléatoire (R P A). Le gaz des électrons de conduction constitue un plasma quantique (température basse, densité élevée, statistique de Fermi) par opposition aux plasmas classiques (température élevée, densité faible, statistique de Boltzman). Ce plasma présente des oscillations collectives analogues à celles des plasmas classiques, leurs fréquences sont en particulier égales ou légèrement supérieures à la fréquence classique $\omega_p = (4\pi n e^2/m)^{1/2}$ (n est la densité électronique).

Le traitement quantique de Bohm et Pines^(20,49,15) fait apparaître ces oscillations collectives appelées plasmons. Dans le métal infini le potentiel associé à un plasmon de fréquence ω , de vecteur d'onde $\vec{k}$, s'écrit :

$$\phi(\vec{r}, t) = \phi_0 \exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} + \omega t) + c.c. \quad (1)$$

L'approche la plus simple, faisant apparaître ces modes, est celle de la constante diélectrique $\epsilon(\vec{k}, \omega)$ dans l'approximation RPA^(38,50). Les fréquences d'oscillations $\omega(\vec{k})$ sont les zéro de $\epsilon(\vec{k}, \omega)$. Cette constante a été calculée par Lindhard⁽³⁸⁾.

La figure 20 présente une comparaison des fréquences des excitations collectives $[\omega = \omega(k)]$, avec celles des excitations des électrons de conduction

$$\left[\omega = \frac{\hbar^2}{2m} \left[(\vec{q} + \vec{k})^2 - q^2 \right] \right].$$

Les modes n'existent en tant qu'excitations bien définies (temps de vie τ infini) que pour les vecteurs d'onde inférieurs au vecteur de coupure k_c , dont une estimation est $k_c = \frac{\omega_F}{V_F}$ (V_F étant la vitesse des électrons au niveau de Fermi).

La relation de dispersion des plasmons s'écrit approximativement :

$$\omega^2 = \omega_P^2 + \frac{3}{5} V_F^2 k^2 \quad (2)$$

En ce qui concerne *la diffusion des électrons* les deux résultats précédents (vecteur d'onde de coupure k_c et coefficient correct de k^2 dans la relation de dispersion (2)) constituent l'essentiel de l'apport du traitement quantique. Mises à part les deux notions précédentes, la plupart des résultats sont donnés de façon acceptable soit par la méthode semi-classique de Mott ⁽⁵¹⁾ utilisée par Ferrell ⁽⁵²⁾, soit par la méthode classique des équations de Bloch-linéarisées ^(54,55), utilisée par Ritchie ⁽⁵³⁾. Ces deux méthodes présentent par ailleurs l'intérêt de pouvoir introduire de façon simple *les modes de surface*. Dans un échantillon fini, à surfaces planes, Ritchie ⁽⁵³⁾ a en effet remarqué qu'il existait en plus de la perte de volume à l'énergie $\hbar\omega_p$, une perte d'énergie $\hbar\omega_p / \sqrt{2}$ localisée sur les surfaces.

A l'inverse des modes de volume, un certain nombre de questions subsistent *sur les modes de surface*. Le *traitement quantique* des plasmons dans un métal fini n'a pas été fait. La difficulté essentielle provient du fait que les effets de bords deviennent importants près des surfaces: modification des fonctions d'ondes électroniques et de la densité électronique qui n'est plus constante. L'approximation R P A qui néglige les corrections de champ local (pas de charges localisées à distance finie) n'est plus valable près de la surface.

Nous exposerons d'abord la méthode semi-classique telle qu'elle a été introduite par Ferrell ⁽⁵⁶⁾. Cette méthode a les mérites d'être simple, et de donner des résultats jusqu'ici bien confirmés par l'expérience. Son utilisation dans des cas particuliers, et les modifications qui lui ont été apportées par divers auteurs ⁽⁶⁰⁾ seront brièvement rappelées au cours des paragraphes A et B.

METHODE SEMI-CLASSIQUE

On suppose que la constante diélectrique $\epsilon(k, \omega)$ peut s'écrire pour les fréquences considérées :

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3)$$

puis on écrit les équations de Maxwell en négligeant le champ magnétique.

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} \phi(r, t)$$

$$\text{div } \vec{D} = - \vec{\nabla} \cdot (\epsilon(\omega) \vec{\nabla} \phi(r, t)) \equiv 0. \quad (4.a)$$

1°) Plasmons de volume.

La condition $\epsilon(\omega) = 0$ étant satisfaite pour $\omega = \omega_p$, la seule restriction est que la composante tangentielle de $\vec{E}$ soit continue : ceci est satisfait en écrivant que le potentiel $\phi(r, t)$ est nul sur la surface. Cette condition quantifie les modes.

En pratique il faut cependant que la transformée de Fourier $\phi(\vec{k}, \omega)$ de $\phi(r, t)$ soit nulle pour les vecteurs d'onde supérieurs à k_c car la forme (3) de la constante diélectrique n'est qu'approchée. Si le volume est Ω on trouve

$$N_V = \frac{4\pi}{3} k_c^3 - \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \text{ modes de volume.}$$

2°) Modes de surface.

La présence de la surface S supprime cependant un certain nombre de ces N_V modes, essentiellement les modes de translation uniforme. Ces modes réapparaissent comme modes de surface à des fréquences différentes de ω_p . En dehors de la surface l'équation (4.a) s'écrit alors : $\nabla^2 \phi = 0$. La densité électronique ρ est donc localisée sur la surface si bien que l'équation précédente est :

$$\nabla^2 \phi \equiv - 4\pi \rho \quad (4.b)$$

La condition de continuité de la composante normale du déplacement électrique $\vec{D}$ fixe la fréquence ω . C'est ainsi que pour une surface plane on trouve $\omega_P/\sqrt{2}$.

Pour revenir aux méthodes quantiques (règle d'or de Fermi, quantification du champ) il faut écrire l'énergie potentielle qui, pour l'oscillateur harmonique que constitue un plasmon, est égale à la moitié de l'énergie $\hbar\omega$:

$$E_P = \frac{1}{2} \int \rho \phi \, d^3 r \quad (5)$$

Ceci sera illustré au paragraphe B.

REMARQUE.

La méthode semi-classique exposée ici, peut aussi s'appliquer avec une constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ quelconque. Elle permet de donner une description des modes, par l'intermédiaire du potentiel associé $\phi(r,t)$, et ne suppose pas à priori que la bande de conduction du métal est formée d'électrons libres.

Le défaut principal de cette méthode, qui suppose une constante diélectrique qui ne dépend que de la fréquence ω , provient du fait que la forme du potentiel associé au mode localisé, donnée en dehors des surfaces par $\nabla^2 V = 0$, ne dépend que de la forme des surfaces. En particulier elle ne dépend pas des corps en présence (métaux, diélectriques). A la limite si on considère que c'est le même corps qui occupe l'espace de part et d'autre de la surface, qui devient donc fictive, le mode localisé subsiste avec la même forme de potentiel. Mais ce mode n'a pas plus de réalité physique que la surface.

Dans tout ce chapitre nous traiterons en parallèle le problème de l'émission lumineuse à partir des modes de plasmons excités par les électrons rapides. La difficulté d'obtenir de telles radiations par désexcitation de plasmon de volume ou de surface dans le cas où ces surfaces sont planes, nous amènera à considérer, au paragraphe B, le cas des géométries sphériques. Rappelons d'abord l'origine de cette difficulté.

Pour les faibles vecteurs d'onde la relation de dispersion obtenue en R P A est (2) : $\omega^2 = \omega_P^2 + \frac{3}{5} v_F^2 q^2$.

A énergie égale les photons ont donc des longueurs d'onde beaucoup plus grandes que celles des plasmons; de plus les photons sont des modes transversaux alors que les plasmons sont des modes longitudinaux. Quand la condition de conservation des vecteurs d'onde doit être satisfaite, les transitions directes⁺ plasmon-photon sont donc peu probables. C'est ainsi que pour un métal semi-infini il n'y a pas de radiation lumineuse⁽⁵⁶⁾, par désexcitation de plasmon, comme nous le verrons. Il ne faut cependant pas en conclure qu'il est impossible d'atteindre la fréquence ω_P par une expérience d'optique⁽⁶³⁾. Pour les faibles vecteurs d'onde qui seuls importent pour les photons de quelques dizaines d'électron-volt, les constantes diélectriques transversale et longitudinale sont égales :

$$\epsilon_{\perp}(q, \omega) = \epsilon_{\parallel}(q, \omega) \quad (6)$$

Cette relation montre que l'on peut déduire la valeur de la fréquence plasmon d'un métal de la position de son maximum de réflectance. Mais ce ne sont pas des modes de plasmon qui sont excités. Afin d'étudier directement l'interaction photon-plasmon, il sera utile de rechercher des géométries où la conservation des impulsions ne doit pas nécessairement être satisfaite. C'est le cas des lames minces⁽⁵⁶⁾, c'est le cas de la géométrie sphérique^(64,... 68).

Au paragraphe A nous rappellerons d'abord, les résultats de Ferrel⁷ concernant la diffusion des électrons et l'émission lumineuse par excitation de plasmon dans les lames minces; nous proposerons par ailleurs une expérience nécessitant l'emploi d'un microscope électronique à filtre^{de} vitesse.

Au paragraphe B nous discuterons le cas des géométries sphériques; en faisant un traitement complet des équations de Maxwell, nous verrons les limitations du traitement semi-classique tel qu'il a été rappelé ici, ou encore du traitement classique par les équations de Bloch. En effet ces deux traitements négligent le champ magnétique. Enfin nous insisterons sur l'émission lumineuse par désexcitation de plasmon. Finalement au paragraphe C, nous utiliserons les équations de Bloch, qui seront alors rappelées, pour traiter le cas d'une densité électronique variant lentement dans l'espace.

⁺ Nous ne tenons pas compte des absorptions possibles par l'intermédiaire de photons, phonons etc... envisagées par Fedders (60).

A - DIFFUSION DES ELECTRONS PAR LES LAMES MINCES METALLIQUES

L'expérience la plus courante de diffusion d'un faisceau d'électrons sur une lame à faces parallèles, d'épaisseur d , est représentée sur la figure 21 : le faisceau arrive dans la direction $\vec{Oz}$ perpendiculaire à la plaque.

1°) Inventaire des modes propres.

Le problème est invariant dans toute translation perpendiculaire à Oz .

a) Modes de volume

Leur fréquence est $\omega = \omega_p$, ou plus exactement la fréquence $\omega_p(k)$ annulant la constante diélectrique R P A exacte, $\epsilon(\vec{k}, \omega)$, car la transformée de Fourier du potentiel associé ne comprend que deux fonctions

$\delta(\vec{q}_{//} - \vec{k}_{//}) \delta(q_{\perp} \pm k_{\perp})$; ce potentiel est :

$$\phi(r, t) = \phi_0 \exp i (\vec{k}_{//} \cdot \vec{x} + \omega t) \sin k_{\perp} z + c.c. \quad (7)$$

avec
$$k_{\perp} = n_3 \frac{\pi}{d} \quad . \text{ Il y a } \frac{1}{2} \frac{4\pi}{3} k_c^3 \frac{S}{(2\pi)^2} \frac{d}{2\pi} = \frac{4\pi}{3} k_c^3 \frac{\Omega}{(2\pi)^3}$$

modes de volume, c'est à dire le même nombre qu'en prenant des conditions de Born, Von Kermann.⁺

+ La première description des modes dans un milieu fini est due à Gabor⁽⁵⁸⁾.

Entre autres une des critiques^(53,57) faites à son traitement a été de prendre

$$\phi(r, t) = \phi_0 \exp i (\vec{q} \cdot \vec{x} + \omega t) \cos q z + c.c.$$

Ce potentiel ne satisfait pas les conditions aux limites.

b) Modes de surface (53,56)

La présence des deux surfaces supprime cependant les $\pi k_c^2 \frac{S}{(2\pi)^2}$ modes $k = 0$ qui existaient dans le volume infini et qui réapparaissent en modes de surface. Le potentiel associé aux modes de surface, qui est symétrique ou antisymétrique par rapport au plan $z = d/2$, s'écrit :

$$\phi = \phi_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega t) (e^{k(z-d/2)} \pm e^{-k(z-d/2)}) \text{ pour } 0 < z < d \quad (8.a)$$

$$\phi = \phi_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega t) e^{-k(z-d)} (e^{kd/2} \pm e^{-kd/2}) \text{ pour } z > d$$

La fréquence possède la loi de dispersion :

$$\omega = \omega_P \left(\frac{1 \mp e^{-kd}}{2} \right)^{1/2} \quad (8.b)$$

a) Quand l'épaisseur d est grande, on peut dire que les deux surfaces sont découplées. La relation (8) se réduit à $\omega = \omega_P/\sqrt{2}$. Il y a alors un système de plasmons localisés sur chaque surface. On retombe sur le traitement du métal semi infini. Nous noterons tout de suite le résultat qui concerne l'émission lumineuse : pour que le plasmon se désexcite en radiation, il faut que sa vitesse de phase dépasse celle de la lumière : $\omega/k > c$. Or Stern ⁽⁵⁶⁾ a démontré, que si le retard introduit par le champ magnétique était compris (en prenant les équations de Maxwell complètes), la vitesse de phase était :

$$\omega/k = c \left[\frac{1}{2} + q^2 + \left(\frac{1}{4} + q^4 \right)^{1/2} \right] - \frac{1}{2}$$

avec $q = kc/\omega_P$.

Cette dernière relation montre qu'il ne peut pas y avoir de radiation à partir des oscillations de surface pour un gaz semi-infini *parfaitement plan*.

β) Quand l'épaisseur d est faible par rapport à k^{-1}

Quand l'épaisseur d est faible par rapport à k^{-1} , il y a une radiation lumineuse ainsi que l'a montré Ferroll. On peut distinguer deux types de modes dont les fréquences se déduisent immédiatement de la relation (8').

- le mode symétrique à la fréquence $\omega_p \left(\frac{kd}{2}\right)^{1/2}$. En tenant compte du champ magnétique, on démontre que la dérivée pour $k = 0$ de cette fréquence n'est pas infinie mais égale à c , si bien que ce mode est *non radiatif*

- le mode antisymétrique à la fréquence $\omega_p \left(1 - \frac{kd}{4}\right)$. Cette fréquence est peu modifiée par le retard introduit par le champ magnétique. Ce mode est le *mode radiatif* de Ferrell. Le taux de production de photons par électron, $\eta(d)$ a une forme oscillante en fonction de l'épaisseur d et possède un maximum pour $d = 0,37 \times \frac{2\pi v}{\omega_p}$.

Donnons la valeur de ce maximum afin de le comparer aux valeurs que nous trouverons au paragraphe B.

$$\eta \left(0,37 \frac{2\pi v}{\omega_p}\right) = 0,0053 \quad v/c \quad (8.c)$$

Pour donner un ordre de grandeur, prenons l'aluminium) avec des électrons de 50 kev, $v/c = 0,41$

$$\frac{1}{2}\omega_p = 15 \text{ ev}$$

$$\lambda_p = \frac{2\pi c}{\omega} = 820 \text{ Å}$$

$$\frac{2\pi v}{\omega_p} = \lambda_p \frac{v}{c} = 340 \text{ Å}$$

Le maximum se situe donc pour une épaisseur de 125 Å et le taux de production de photon est de $\eta = 0,0022$ photon par électron incident. C'est cette quantité que nous essayerons d'améliorer en étudiant le cas des géométries sphériques.

γ) Modifications apportées aux modes de surface par la présence d'une couche diélectrique superficielle

Stern et Ferrell ⁽⁵⁷⁾ ont donné les modifications apportées dans la formule (8b) quand la lame est couverte d'une couche diélectrique (oxyde, ..) ; de constante ϵ . Nous n'insisterons pas sur ce point et supposerons la plupart du temps que $\epsilon = 1$.

2°) Diffusion des électrons.

a) Modes de volume

La probabilité de transition $P_{KK'}$, d'une onde incidente $e^{i \vec{k} \cdot \vec{r}}$ à l'onde $e^{i \vec{k}' \cdot \vec{r}}$ avec $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q}$ se calcule par la méthode semi-classique. Nous trouvons, en prenant les modes de volume sous la forme (7) :

$$P_{KK'} = \frac{2\pi}{V} \frac{1}{\omega_q} \frac{2\pi e^2 \Omega}{q^2} \delta(\xi_{K'} - \xi_K - \hbar \omega_q) \quad (9)$$

C'est à dire le résultat de Ferrell (52) obtenu avec une quantification de Born Von Kermann.

La présence de la surface ne modifie donc pas le résultat (53).

b) Modes de surface

Le résultat de Stern et Ferrell (57) est :

$$P_{KK'} = \frac{2\pi}{V} \frac{1}{\omega_S} \frac{2}{1+\epsilon} \frac{4\pi e^2 S q_r}{q^4} \delta(\xi_{K'} - \xi_K - \hbar \omega_S) \quad (10)$$

$$\text{où } \omega_S = \frac{\omega}{\sqrt{1+\epsilon}}$$

ϵ est la constante diélectrique du milieu extérieur à la lame ($\epsilon = 1$ pour le vide).

c) Remarque sur la temps de vie des modes de surface

La question suivante reste ouverte : peut-on utiliser une constante diélectrique de la forme (3), valable dans le volume infini seulement à faible vecteur d'onde k , pour décrire partout le rapport entre le déplacement et le champ électrique ? En particulier nous remarquons que la solution (7) de Ferrell n'est pas nulle pour les vecteurs d'onde supérieurs au vecteur de coupure k_c . La formule (10) appliquée au électron de conduction ($K < k_F$, $K' > k_F$) permet de calculer la probabilité d'excitation individuelle d'un électron de conduction par le mode de

surface (7) par unité de temps; soit $W = \tau^{-1}$, τ étant le temps de vie du mode. Il vient, en appliquant le résultat d'Agranovich et Hekhtiev⁽⁷⁸⁾ :

$$\omega\tau = \frac{4\pi m^2 \omega^3}{e^2 \epsilon_k k_F^3} \quad (11.a)$$

$k_{\parallel}$ étant le vecteur du plasmon de surface.

Soit pour l'aluminium $\omega\tau \approx 1.5 k^{-1}$ (en unité atomique). Seuls les modes de grandes longueurs d'ondes sont donc bien définis.

La démarche précédente n'en est pas pour autant rigoureuse car elle suppose que les formes (3) et (7) sont correctes à priori. Il est intéressant de comparer ce calcul du temps de vie avec celui calculé par Ritchie et Marusak⁽⁵⁹⁾. Le rapport de l'énergie de plasmon de volume à celle de Fermi est l'Aluminium $\hbar\omega_P/E_F = 1,3$.

$k_F = 1,62$ unité atomique

Pour $k/k_F = 0,1$ la formule (11.a) donne $\omega\tau = 11,5$.

Le calcul de Ritchie et Marusak conduit à la relation de dispersion des plasmons de surface qui est donnée sous forme intégrale :

$$1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} d\theta / \epsilon(k_{\parallel} \sec \theta, \omega) = 0 \quad (11.b)$$

Cette équation intégrale est résolue de façon numérique en prenant la constante diélectrique R P A exacte calculée par Lindhard⁽³⁸⁾. Pour $k_{\parallel}/k_F \approx 0,1$ et l'aluminium on trouve en utilisant leurs résultats numériques :

$$\omega\tau = 2\pi/0,006 = 1000.$$

Il y a donc une grande différence entre les deux estimations; il ne semble pas possible pour le moment d'affirmer que les plasmons de surface sont des quasi-particules de longue durée de vie.

La théorie quantique des effets de surface a été abordée par Fedders⁽⁶⁰⁾

et par Feibelman⁽⁶¹⁾ : leurs approximations conduisent cependant à conserver toujours la forme (3) (avec éventuellement une partie imaginaire indépendante du vecteur d'onde) pour la constante diélectrique. Nous discuterons au paragraphe (III.C) des inconvénients de ce choix, dans un cas où il est particulièrement critique.

3°) Diffusion des électrons en microscopie électronique.

Les résultats du paragraphe précédent s'étendent aisément dans le cas où les électrons subissent des réflexions de Bragg. La technique du calcul est toujours celle exposée au chapitre I, et utilisée en détail au chapitre II pour le calcul de la diffusion thermique; aussi nous ne donnerons que les résultats qui sont naturels aux vues des formules (9) et (10) de ce chapitre et de la formule (27) du chapitre I.

La transformée de Fourier de l'interaction électron-plasmon est une fonction rapidement décroissante, si bien que la diffusion par plasmon conserve pratiquement la valeur du contraste du faisceau non diffusé⁽¹⁰⁾. Nous nous contenterons donc d'un calcul dans l'approximation à deux ondes, en ne considérant que les processus intrabandes, la contribution des processus interbandes étant pratiquement nulle. Si le vecteur de diffusion $q_{\parallel}$ est assez important pour fixer les idées de l'ordre du quart du vecteur g correspondant à la réflexion de Bragg considérée la formule (7) montre que l'on peut séparer chaque mode de surface distinctement. Chaque mode a la fréquence $\omega_p/\sqrt{2}$. L'intensité diffusée par plasmon est la somme de trois termes. Les notations utilisées, relatives à la microscopie électronique sont celles du chapitre II.

L'intensité diffusée en volume I_{RV} s'écrit :

$$I_{RV} = \frac{1}{8} \frac{\delta^2}{f} \frac{\frac{1}{2} \omega_p}{2R_{yb}} \frac{d}{a_0^3 q^2} (\cos^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} + q^2 \tan^2 \theta_B^2 \sin^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d}) \quad (12)$$

Cette perte s'effectue à la fréquence de volume ω_p ; elle fait intervenir comme la diffusion par phonons la quantité $\vec{\gamma} = 0,5 (\vec{\Delta k} + \vec{\Delta l})$, (Fig.2). Le vecteur $q_{\parallel}$ écrit ici est le vecteur moyen de diffusion, car la direction de l'état

$|\vec{L}| > \text{final}$ est connue avec une incertitude déterminée par le diamètre δ

du diaphragme; il en est de même pour la quantité $\vec{\gamma}$, si bien que l'intensité donnée par la formule (12) doit être moyennée sur l'étendue du diaphragme. Les contrastes observés dans la perte caractéristique sont donc en principe un peu plus flous que dans le rayonnement non diffusé.

Le filtre de vitesse va permettre de séparer les diffusions de surface avec la perte $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$, de cette diffusion de volume. Si le vecteur de diffusion parallèle est suffisamment grand, et c'est le cas pour l'expérience proposée, on peut écrire l'intensité diffusée par la surface supérieure :

$$I_{RS} = \frac{\delta^2}{4f^2} \frac{\hbar\omega_S}{2R_{yb}} \frac{q_{\parallel}}{a_0^3 q^4} \left(\cos^2 \vec{\Delta l} \cdot \vec{d} + \frac{s^2(l)}{\sigma^2(l)} \sin^2 \vec{\Delta l} \cdot \vec{d} \right) \quad (13)$$

Cette formule à l'inverse de la formule (12) fait intervenir les caractéristiques de l'onde sortante $|\vec{L}|$. La même remarque s'applique sur cette formule : il faut la moyenner sur l'étendue du diaphragme, si bien que le contraste obtenu est plus flou que dans le faisceau direct.

Par contre la diffusion par la surface inférieure, qui s'effectue toujours à la même énergie $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$, s'écrit :

$$I_{RI} = \frac{\delta^2}{4f^2} \frac{\hbar\omega_S}{2R_{yb}} \frac{q}{a_0^3 q^4} \left(\cos^2 \vec{\Delta k} \cdot \vec{d} + \frac{s^2(k)}{\sigma^2(k)} \sin^2 \vec{\Delta k} \cdot \vec{d} \right) \quad (14)$$

Cette formule ne fait intervenir que les caractéristiques de l'onde incidente $|\vec{K}|$, mieux définie que l'onde diffusée. Les franges d'extinction seront donc plus fines.

En examinant les formules (13) et (14) nous voyons qu'il y a un moyen de séparer les deux diffusions, en se plaçant dans des conditions telles que $\vec{\Delta k} \neq \vec{\Delta l}$. Si par exemple le faisceau incident est en position de Bragg exacte $|\Delta l| > |\Delta k|$, la distance d'extinction correspondant à la formule (14) est inférieure à celle correspondant à la formule (13), si bien que les franges d'égale épaisseur données par la diffusion par plasmon de surface sur la surface inférieure

seront déplacées par rapport aux autres vers les plus faibles épaisseur.

L'expérience proposée⁽⁸⁰⁾ est tout à fait semblable à celle de diffusion par les couches superficielles d'impuretés effectuée par Henoc⁽⁶²⁾. En pratique il est plus commode de faire cette expérience sur des franges isoclines, car ces franges sont généralement plus fines. Ceci est illustré sur la figure 22. Les fortes courbures simultanées du réseau et des surfaces font apparaître dans le champ clair deux lignes d'extinction correspondant aux réflexions de Bragg + G et - G. (Fig. 22 a). En déplaçant le diaphragme d'un angle $\Delta\theta$ entre 0 et G les lignes doivent se dédoubler et la ligne supérieure doit s'épaissir (Fig. 22.b).

De telles expériences doivent donc permettre de distinguer l'origine de la diffusion, et éventuellement dans un stade plus perfectionné de vérifier la validité des hypothèses conduisant à la forme (7).

Remarquons pour finir, que la présence des excitations élémentaires du volume à l'énergie $\hbar\omega_p/\sqrt{2}$ peut rendre une telle observation impossible. Nous pouvons faire la comparaison des intensités diffusées par les deux types de processus en nous reportant au paragraphe B du chapitre II. La figure 23 donne les ordres de grandeurs des variations des deux intensités en fonction du vecteur de diffusion dans le cas de l'aluminium, la réflexion(111), avec une épaisseur égale à la distance d'extinction ξ_g . Les valeurs des paramètres δ et f sont toujours les mêmes : $\delta = 10\mu$, $f = 3$ mm. Pour $q = 0,2$ g les plasmons de surface donnent :

$$I_{RS} = I_{RI} = 5 \cdot 10^{-5} ;$$

tandis que la diffusion par les excitations individuelles donne une intensité relative de $6 \cdot 10^{-6}$.

L'expérience est donc possible. Un premier essai effectué par Henoc n'a rien donné. Il est cependant encore trop tôt pour en déduire que les hypothèses de départ ne sont pas justifiées, en concluant en particulier que la distance de pénétration d'un mode de surface est supérieure à sa longueur d'onde.

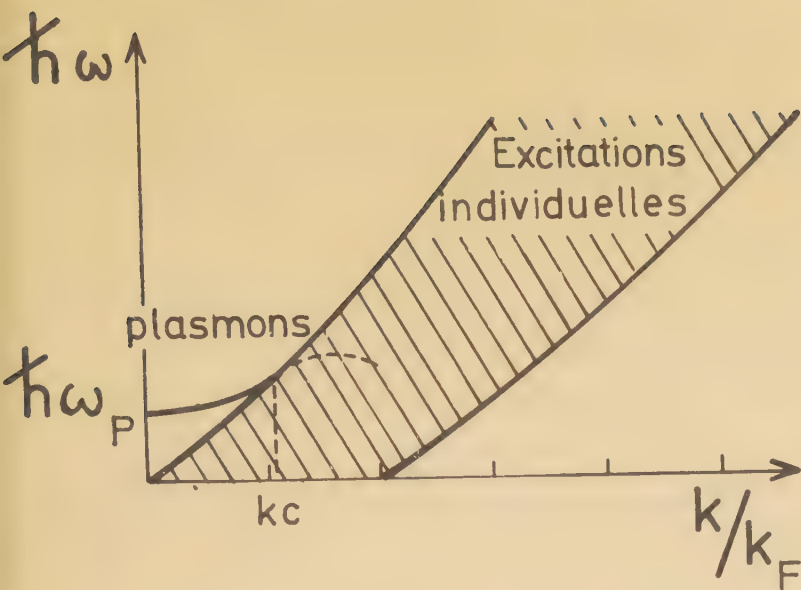


Fig. 20 : Schéma classique des excitations RPA de volume du gaz de conduction.

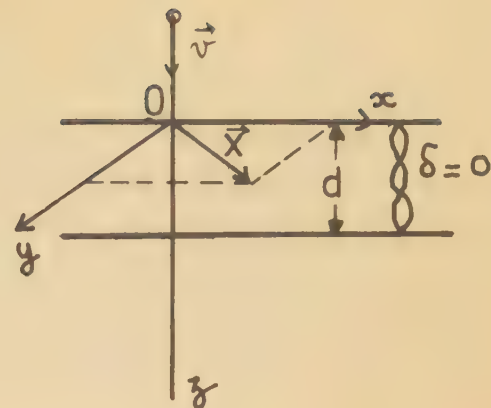


Fig. 21 : Géométrie de la diffusion d'un faisceau d'électrons par une lame mince.

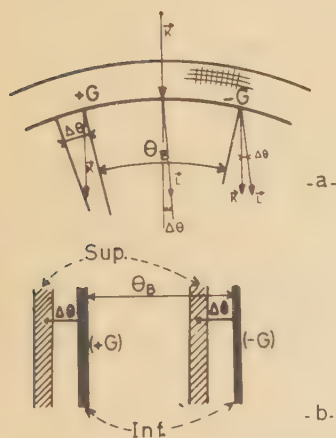


Fig. 22 : Dédoublage des franges dans la perte de surface à $\hbar\omega_P/\sqrt{2}$.

(cas des franges isoclines)

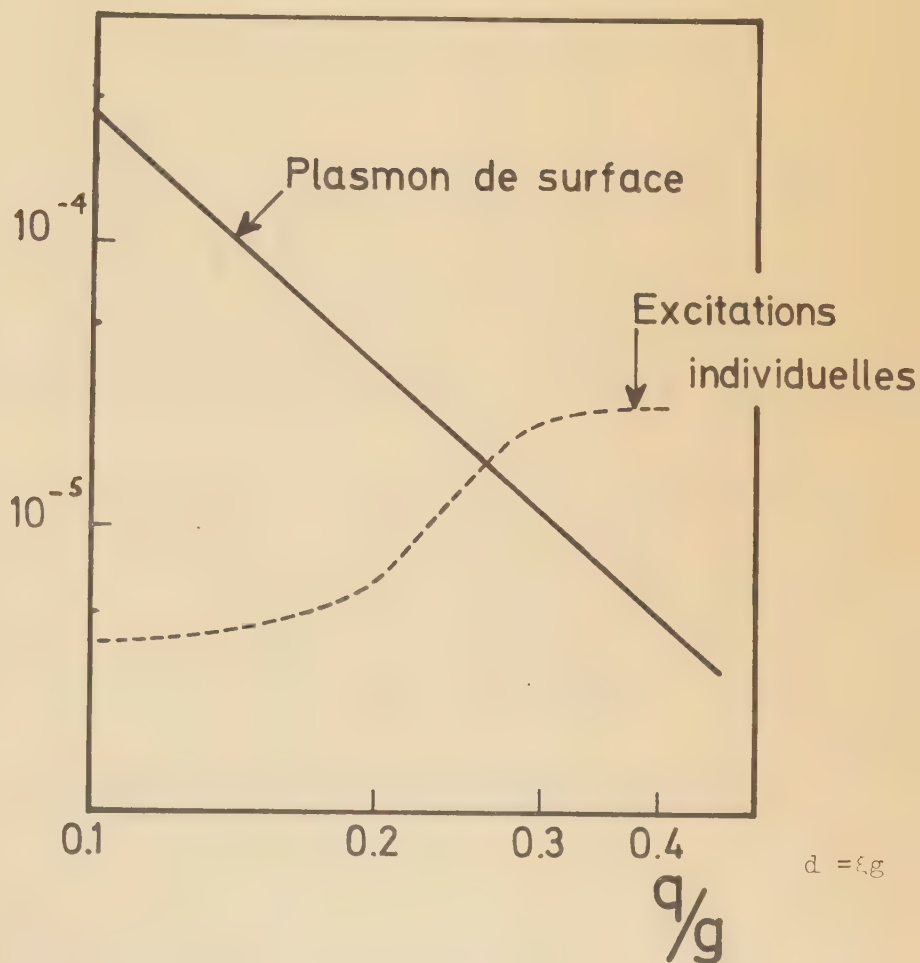


Fig. 23 : Comparaison de la diffusion de surface à la diffusion de volume par excitations individuelles.

B - PLASMONS DE SURFACE DANS LES GEOMETRIES SPHERIQUES

La diffusion des électrons rapides (≈ 50 kev) par les précipités sphériques a été traitée par Fujimoto et Komaki ⁽⁶⁷⁾ par la méthode des équations de Bloch ⁽⁵⁴⁾ dont nous parlerons au paragraphe C. Nous reprendrons ce traitement par la méthode semi-classique de Ferrell ⁽⁵²⁾. Cette méthode permet de décrire les modes et s'étend au cas des bulles qui est intéressant car on peut obtenir des bulles de gaz de faibles dimensions ($\sim 50 \text{ \AA}$), de forme régulière.

L'intérêt de ce traitement est qu'il n'est pas à priori nécessaire de faire d'hypothèses particulières sur la nature des milieux en présence, alors que les équations de Bloch supposent que les électrons de conduction sont libres.

La géométrie du problème est présentée sur la figure (24) : deux milieux (1) et (2) de constantes diélectriques $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$, séparés par une sphère de rayon a , de centre O , avec éventuellement un troisième milieu (le vide) de constante diélectrique 1 à la distance d du centre O (Fig. 24).

Au paragraphe 1 nous décrivons les modes par la méthode semi-classique de Ferrell; le fait de négliger le champ magnétique permet d'écrire l'interaction avec les électrons incidents $-e V(r,t)$. Ainsi la règle d'or de Fermi nous permettra ensuite de calculer simplement la diffusion des électrons incidents. Cette méthode permet de traiter indistinctement le cas d'un précipité ou d'une bulle, si bien que les formules finales s'appliquent aux deux cas.

Pour décrire l'émission lumineuse il est nécessaire de regarder les équations de Maxwell plus en détail : la forme du potentiel $V(r,t)$ dépend alors de la nature des corps en présence. C'est ainsi que nous traiterons séparément au paragraphe 2 l'émission lumineuse par les précipités et aux paragraphes 3 et 4 l'émission lumineuse par les bulles proches ou éloignées de la surface.

1°) Calcul de la diffusion par la méthode semi-classique de Stern et Ferrell.

a) Equations de Maxwell

Cette méthode consiste à écrire les équations de Maxwell en absence

de charges extérieures, pour les deux milieux (1) et (2) de constante diélectrique ϵ_1 et ϵ_2 , le milieu (2) étant supposé infini pour le moment.

$$\vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} - \vec{\nabla} V \quad (15.a)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (15.b)$$

$$\text{div } \vec{D} = 0 \quad (15.c)$$

En nous plaçant dans la jauge de Lorentz ($\text{div } \vec{A} = 0$), nous faisons l'approximation que $\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}$ est négligeable; ceci revient à négliger le champ magnétique au voisinage de la surface car la quantité $\frac{\omega}{c} a$ est petite. La validité de cette approximation sera précisée aux paragraphes 2 et 3. L'équation (15.c) conduit alors à :

$$\vec{\nabla}^2 V = 0 \quad (15.d)$$

sauf sur la surface de séparation.

Dans la symétrie sphérique les solutions sont :

$$V = \sum_m \phi_m^\ell Y_m^\ell(\theta, \phi) g_\ell(r) \quad (16.a)$$

avec

$$\begin{aligned} g_\ell(r) &= (r/a)^\ell \quad \text{pour } r < a \\ g_\ell(r) &= (a/r)^{\ell+1} \quad \text{pour } r > a \end{aligned} \quad (16.b)$$

Les solutions (15) sont celles de l'équation

$$\Delta V = -\frac{2\ell+1}{a} \delta(r-a) V \quad (16.c)$$

L'équation (15.c) donne la relation de dispersion $\ell \xi_1(\omega) = -(\ell+1)\xi_2(\omega)$.

Afin de limiter l'étude nous supposerons que les milieux sont soit des métaux de susceptibilité diélectrique : $\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}$, soit des isolants avec des susceptibilités indépendantes de ω .

Les trois cas de figure sont les suivants :

a) Si le milieu (1) est un métal de constante $\epsilon = 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2}$ et (2) un diélectrique de constante ϵ_m la relation de dispersion est :

$$\omega_l = \omega_P / \sqrt{1 + \frac{\epsilon_m(l+1)}{l}} \quad (17.a)$$

b) Si les milieux (1) et (2) sont inversés, la relation est :

$$\omega_l = \omega_P / \sqrt{1 + \frac{l \epsilon_m}{l+1}} \quad (17.b)$$

c) Dans le cas où les deux milieux sont métalliques avec des notations évidentes la relation est :

$$\omega_l = \sqrt{\frac{l\omega_1^2 + (l+1)\omega_2^2}{2l+1}} \quad (17.c)$$

Nous ne traiterons pas ce dernier cas car suivant que ω_1 est supérieure ou inférieure à ω_2 la situation est celle du précipité ou de la bulle; il suffira d'adapter les formules finales.

b) Diffusion d'un électron incident

a) Quantification du champ

L'équation $\text{div}(\epsilon \vec{E}) = 0$ étant classique il faut faire le lien avec la mécanique quantique pour appliquer la règle d'or de Fermi. Pour cela nous calculons l'énergie potentielle d'un mode du type (4); c'est :

$$E_P = \frac{1}{2} \int V \rho_P d^3r \quad (18)$$

Ici ρ_P est la charge extérieure au diélectrique ou encore la charge associée au plasma du métal. Elle dépend du mode considéré. Il y a encore trois cas : (ρ_t étant la charge totale)

$$\text{- précipité} \quad \rho_P = \frac{\ell + (\ell+1)\epsilon_m}{2\ell+1} \rho_t$$

$$\text{- bulle} \quad \rho_P = \frac{\ell+1 + \ell\epsilon_m}{2\ell+1} \rho_t$$

$$\text{- deux métaux} \quad \rho_P = \rho_t$$

Nous désignerons par r_ℓ le rapport des charges pour chaque mode.

La formule (16) donne ρ_t pour chaque mode. Le potentiel V étant réel il faut prendre la solution :

$$V = \sum_{\ell, m} \phi_m^\ell Y_m^\ell \quad \text{avec} \quad \phi_{-m}^\ell = (-)^m \phi_m^{\ell*} \quad (19)$$

$$\text{En écrivant } C_\ell = \frac{(2\ell+1)}{4\pi} a r_\ell \quad \text{et} :$$

$$\phi_m^\ell = \frac{\hbar\omega_\ell}{2C_\ell} (\pi_m^\ell + (-)^m \pi_{-m}^{\ell*}) \quad (20)$$

l'énergie E_P se met sous la forme :

$$E_P = \frac{1}{4} \sum_{\ell} \hbar\omega_\ell \sum_m (\pi_m^{+\ell} \pi_m^\ell + \pi_m^\ell \pi_m^{+\ell} + \pi_m^{+\ell} \pi_{-m}^\ell + \pi_m^\ell \pi_{-m}^{+\ell}) \quad (21)$$

Les opérateurs $\pi_m^{+\ell}$ et π_m^ℓ apparaissent donc comme les opérateurs de créations et d'annihilation d'un plasmon $|\ell, m|$.

Cette démarche, qui peut paraître superflue permet de traiter correctement les dépendances en temps des champs électrique et magnétique en écrivant les

règles de commutations (23) des opérateurs π_m^ℓ . De plus en écrivant les solutions particulières sous la forme :

$$V_m^\ell = g_\ell(r) \frac{\hbar\omega_\ell}{2C_\ell} (\pi_m^\ell Y_m^\ell + \pi_m^\ell + Y_m^{\ell*}) \quad (22)$$

nous faisons apparaître le moment cinétique $\hbar m$ de la solution (12) : ceci peut nous permettre de discuter la polarisation de la lumière émise par un tel mode.

La dépendance en temps de V s'écrit :

$$V_H(t) = e^{i H_P t} V_S e^{-i H_P t} \quad (23)$$

soit :

$$V_H(t) = \sum_\ell \frac{\hbar\omega_\ell}{2C_\ell} g_\ell(r) \sum_m (\pi_m^\ell Y_m^\ell e^{-i\omega_\ell t} + \pi_m^{+\ell} Y_m^{\ell*} e^{i\omega_\ell t}) \quad (24)$$

$\beta)$ Diffusion d'un électron incident

La probabilité de diffusion d'un électron de vitesse v de l'état $|\vec{k}\rangle$ vers l'état $|\vec{k}'\rangle$ avec création d'un plasmon $[\ell, m]$ est au premier ordre :

$$P_{kk', \ell m} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\hbar\omega_\ell}{2C_\ell} |\langle 0 | \pi_{\ell m} | 1 \rangle|^2 |\langle k | g_\ell Y_m^\ell | k' \rangle|^2 \delta(\xi_{k'} - \xi_k + \hbar\omega_\ell) \quad (25)$$

En désignant par $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ et en calculant l'intégrale on trouve :

$$\int_0^\infty g_\ell(r) j_\ell(qr) r^2 dr = \frac{(2\ell+1) a^3}{(qa)^2} j_\ell(qa) ,$$

$$P_{kk', \ell m} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(\xi_{k'} - \xi_k + \hbar\omega_\ell) \frac{\hbar\omega_\ell}{2C_\ell} \left[\frac{(2\ell+1)}{(qa)^2} a^3 j_\ell(qa) \right]^2 (4\pi)^2 |Y_m^\ell(\theta_q, \phi_q)|^2 \quad (26)$$

En tenant compte des $(2\ell+1)$ processus (ℓ, m) possibles il vient la probabilité de diffusion avec une perte $\hbar\omega_\ell$:

$$P_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{8\pi^2 e^2 a}{q^4} \frac{\hbar\omega_\ell}{r_\ell} |j_\ell(qa)|^2 (2\ell+1)^2 \delta(\xi_k - \xi_{k'} - \hbar\omega_\ell) \quad (27)$$

En intégrant sur $\vec{k}'$ on trouve la probabilité de créer un plasmon d'énergie $\hbar\omega_\ell$ en envoyant un électron sur le précipité ou la bulle : $P(\omega_\ell) = \sum_{\vec{k}'} P_{\vec{k}\vec{k}'} / \pi a^2$;

soit en posant comme Fujimoto et Komaki :

$$f_\ell\left(\frac{\omega}{v} a\right) = \int_{\frac{\omega}{v} a}^{\infty} \frac{1}{x^3} j_\ell^2(x) dx \quad (28)$$

la formule :

$$P(\omega_\ell) = 2(2\ell+1)^2 \frac{\hbar\omega_\ell}{r_\ell E} \frac{a}{a_0} f_\ell\left(\frac{\omega_\ell}{v} a\right) \quad (29)$$

La probabilité de diffusion avec une perte $\hbar\omega$ est :

$$I_S(\omega) = \frac{2a}{a_0} \sum_{\ell} (2\ell+1)^2 \delta(\omega-\omega_\ell) f_\ell\left(\frac{\omega_\ell}{v} a\right) \frac{\hbar\omega_\ell}{r_\ell E} \quad (30)$$

Si nous faisons l'identification : $\delta(\omega-\omega_\ell) = \frac{1}{\pi} \frac{g/2}{(\omega-\omega_\ell)^2 + g^2/4}$, cette formule

est identique (à un facteur π^{-1}) à la formule 21 de la référence (67). La figure 25 donne la courbe $I_S(\omega)$ pour diverses valeurs du rayon a dans le cas de l'aluminium, pour les bulles.

Remarques.

La formule (30) s'applique aux précipités et aux bulles. La différence est dans r_ℓ et ω_ℓ .

Le paramètre⁺ g est fixé, soit par l'émission lumineuse, soit si cette dernière est faible, par les autres causes d'atténuation. Comme les plasmons de surface dans les bulles profondes ont un temps de vie beaucoup plus long, ceci

+ Dans le traitement de Fujimoto et Komaki, le paramètre g apparaît dans les équations de Bloch. Ces équations (52) sont écrites au paragraphe C.

indique que le spectre $I_S(\omega)$ peut présenter des pics plus accentués que dans le cas des précipités.

2°) Rayonnement par les précipités.

Nous referons le calcul déjà fait par Fujimoto et Komaki par la méthode de Bloch ⁽⁶⁷⁾ en précisant toutefois quelques points.

a) Domaine de validité des équations du paragraphe 1

La résolution exacte des équations de Maxwell, en dehors de toute considération sur la quantité $\frac{\omega}{c} a$, peut être faite par la méthode de Bromwich ⁽⁶⁹⁾. En posant :

$$k_1 = -\epsilon \frac{\omega}{c}$$

$$k_2 = \epsilon_m \frac{\omega}{c}$$

les solutions des équations de Maxwell sont en coordonnées sphériques⁺:

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \left\{ \begin{array}{l} E_\rho = A \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \rho i_\ell(k_1 \rho) Y_m^\ell \\ E_\theta = \frac{A}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho i_\ell(k, \rho)] \frac{d}{d\theta} Y_m^\ell \end{array} \right. & \quad \textcircled{2} \left\{ \begin{array}{l} E_\rho = B \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} h_\ell^{(+)}(k_2 \rho) Y_m^\ell \\ E_\theta = \frac{B}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho h_\ell^+(k_2 \rho)] \frac{d}{d\theta} Y_m^\ell \end{array} \right. \end{aligned} \quad (31)$$

La condition de raccordement à la surface donne $\omega_\ell(a)$; dans la limite où $\frac{\omega}{c} a$ est petit ($\frac{\omega}{c} \times 50 \text{ \AA} \sim \frac{1}{20}$) on peut faire des développements limités des fonctions de Bessel sphériques et on obtient pour ω_ℓ la formule (17.a) qui n'est donc valable que pour les petites précipités. Précisons ceci par une application

+ Nous prenons ici la notation $i_\ell(Z) = \pi/\ell Z I_{\ell+1/2}(Z)$; nous n'avons pas écrit

E_ρ qui se raccorde comme E_θ .

numérique dans le cas de l'Aluminium qui n'est pas particulièrement favorable, car l'énergie des plasmons de volume est assez haute

$$\hbar\omega_p = 15 \text{ ev} \quad \text{soit } \hbar\omega > 11 \text{ ev}$$

$$\frac{c}{\omega} \approx 1000 \text{ \AA}$$

On peut estimer l'erreur faite en prenant le second terme du développement limité; son rapport au premier terme est au maximum (développement de h_ℓ^+) : $\frac{1}{2(1-2\ell)} \epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} a^2$

En prenant $\epsilon_m = 1$, $\ell = 1$ ceci donne $\frac{1}{2} \frac{\omega^2}{c^2} a^2$. Si nous nous accordons une erreur de 5% ceci donne $a < 300 \text{ \AA}$ pour le mode $\ell = 1$.

Pour les autres modes, la limite de validité est plus élevée.

Le traitement du paragraphe 1, et par conséquent celui de Fujimoto et Komaki n'est donc valable que pour des rayons relativement petits.

b) Cas des petits précipités

En prenant les développements limités des fonctions de Bessel l'identification avec le calcul du § 1 donne :

$$B = - \frac{2\ell+1}{(2\ell+1)!!} \frac{(ak_2)^{\ell+1}}{\ell+1} \phi_m^\ell \quad (32)$$

$$= - \gamma \phi_m^\ell$$

$$\text{en posant } \gamma = \frac{2\ell+1}{\ell+1} ak_2 j_\ell(k_2 a)$$

En tenant compte de la relation $\vec{H} = \vec{n} \times \vec{E}$ la composante S_ρ du vecteur de Pointing

$$\text{s'écrit : } S_\rho = \frac{c}{4\pi} [E_\phi^2 + E_\theta^2].$$

$$\left. \begin{aligned} E_{\rho}(t) &= -\gamma \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \rho \frac{\hbar\omega_{\ell}}{2C_{\ell}} \left[\pi e^{-i\omega_{\ell}t} h_{\ell}^{+}(k_2\rho) Y_m^{\ell} + c.c \right] \\ E_{\theta}(t) &= -\frac{\gamma}{\rho} \frac{\hbar\omega_{\ell}}{2C_{\ell}} \frac{d}{d\rho} \rho \left[\pi e^{-i\omega_{\ell}t} h_{\ell}^{+}(k_2\rho) Y_m^{\ell} + c.c \right] \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

En prenant la forme asymptotique de h_{ℓ}^{+} l'énergie rayonnée dans la direction (θ, ϕ) par le mode $[\ell, m]$, par unité d'angle solide s'écrit :

$$I(\omega_{\ell}, \theta, \phi) = \frac{\hbar\omega_{\ell}}{2C_{\ell}} \frac{c}{4\pi} \langle 1 | \pi_m^{\ell} \pi_m^{+\ell} + \pi_m^{+\ell} \pi_m^{\ell} | 1 \rangle \rho \gamma^2. \quad (34)$$

$$\left[\left| \frac{d}{d\theta} Y_m^{\ell} \right|^2 + \frac{m^2}{\sin^2\theta} \left| Y_m^{\ell} \right|^2 \right]$$

L'élément de matrice $\langle 1 | 2\pi^{+} \pi + 1 | 1 \rangle = 3$. Cependant cette valeur comprend la vibration de point zéro, si bien qu'il faut prendre 2. La formule (34) s'écrit :

$$I(\omega_{\ell}, \theta, \phi) = \frac{a^2\omega_{\ell}^2}{c^2} \frac{c}{a} \frac{2\ell+1}{\ell^2} j_{\ell}^2 \left(\frac{\omega}{c} a \right) \left[\left| \frac{d}{d\theta} Y_m^{\ell} \right|^2 + \frac{m^2}{\sin^2\theta} \left| Y_m^{\ell} \right|^2 \right] \quad (35)$$

Cette formule intégrée sur θ , et ϕ donne l'énergie rayonnée par unité de temps par le mode $[\ell, m]$:

$$I(\omega_{\ell}) = \frac{c}{a} \frac{a^2\omega_{\ell}^2}{c^2} (2\ell+1) \frac{\ell+1}{\ell} \hbar\omega_{\ell} j_{\rho}^2 \left(\frac{\omega}{c} a \right) \quad (36)$$

La quantité $I(\omega_{\ell})/\hbar\omega_{\ell} = \frac{1}{\tau_{\ell}}$ représente l'inverse du temps de relaxation. Si d'une façon plus générale il y a une cause d'atténuation décrite par la fréquence complexe $\omega_{\ell} = \omega_{\ell} - i g/2$, le nombre de photons $\eta(a)$ obtenus par électron frappant la cible est :

$$\eta(a) = \sum_{\ell} P(\omega_{\ell}) I(\omega_{\ell}) / g \hbar\omega_{\ell} \quad (37)$$

$$\eta(a) = 2 \frac{a}{a_0} \frac{a}{gc} \frac{\hbar}{E} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell+1)^3 (\ell+1)}{\ell r_{\ell}} j_{\ell}^2 \left(\frac{\omega_{\ell}}{c} a \right) f_{\ell} \left(\frac{\omega_{\ell}}{v} a \right) \omega_{\ell}^3$$

Ce résultat est celui de Fujimoto et Komaki⁺.

+ Obtenu cependant par l'intermédiaire de la formule (29), alors que dans la référence 67 il est obtenu directement.

3°) Rayonnement par les bulles proches.

Le cas des bulles est plus compliqué car il faut nécessairement faire intervenir les trois milieux : diélectrique, métal et vide. Nous commencerons le calcul par le cas des bulles proches dans lequel nous pouvons développer les équations de Maxwell.

Nous ne traiterons que les petites bulles et nous garderons la symétrie en prenant comme surface extérieure une sphère de centre 0 et de rayon d : figure 24.b.

Les équations exactes sont :

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \begin{cases} E_{\rho} = A \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \rho j_{\ell}(k_1 \rho) Y_m^{\ell} \\ E_{\theta} = \frac{A}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho j_{\ell}(k_1 \rho)] \frac{d}{d\theta} Y_m^{\ell} \end{cases} \\
 (2) \quad & \begin{cases} E_{\rho} = \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \rho [C i_{\ell}(k_2 \rho) + B \underline{i}_{\ell-1}(k_2 \rho)] Y_m^{\ell} \\ E_{\theta} = \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho (C i_{\ell}(k_2 \rho) + B \underline{i}_{\ell-1}(k_2 \rho))] \frac{d}{d\theta} Y_m^{\ell} \end{cases} \quad (38) \\
 (3) \quad & \begin{cases} E_{\rho} = D \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \rho h^+ (k\rho) Y_m^{\ell} \\ E_{\theta} = D \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho h^+ (k\rho)] \frac{d}{d\theta} Y_m^{\ell} \end{cases}
 \end{aligned}$$

On peut écrire les conditions aux limites sur les deux surfaces. Le déterminant 4×4 donne deux valeurs de ω_{ℓ} correspondant aux deux surfaces. Cependant comme ce calcul est surtout utile pour les radiations pouvant être observées nous le limiterons aux distances d telles que $\frac{\omega}{c} d \ll 1$. Il y a donc une deuxième condition $d < 300 \text{ \AA}$ pour l'aluminium.

a) Développements limités des fonctions de Bessel

Les équations (38) se réécrivent :

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \begin{cases} E_{\rho} = A' \rho^{\ell-1} Y_m^{\ell} \ell(\ell+1) \\ E_{\theta} = A' (\ell+1) \rho^{\ell-1} \frac{d}{d\theta} Y_m^{\ell} \end{cases} \\
 (2) \quad & \begin{cases} E_{\rho} = \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \left| B' \frac{1}{\rho^{\ell}} + C' \rho^{\ell+1} \right| \\ E_{\theta} = \frac{1}{\rho} \left| -\ell \frac{B'}{\rho^{\ell+1}} + C' (\ell+1) \rho^{\ell} \right| \end{cases} \quad (39) \\
 (3) \quad & \begin{cases} E_{\rho} = \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} \frac{D'}{\rho^{\ell}} Y_m^{\ell} \\ E_{\theta} = -\frac{\ell}{\rho^{\ell+2}} D' \frac{d}{d\theta} Y_m^{\ell} \end{cases}
 \end{aligned}$$

Le fait de prendre des développements limités comme solutions des équations de Maxwell revient à négliger le terme $-\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ dans l'expression de $\vec{E}$ au voisinage de la bulle. La partie radiative de $\vec{E}$ s'identifie ensuite en écrivant

$$D = \frac{k^{\ell+1}}{(2\ell-1)!!} D' \text{ en fonction de } A'.$$

b) Calcul des relations de dispersion

En posant $Z = \epsilon/\epsilon_m$

$$y = \frac{\ell}{\ell+1}$$

$$A_1 = A' a^{2\ell+1} \quad (40)$$

$$C_1 = C' a^{2\ell+1}$$

$$\left(\frac{d}{a}\right)^{2\ell+1} = \beta, \text{ les conditions aux limites :}$$

$$A_1 = Z (C_1 + B') \quad D' = (\beta C_1 + B') \quad (41)$$

et

$$A_1 = C_1 - y B' \quad D' = B' - \beta/y C_1$$

donnent la relation de compatibilité :

$$(1-Z) (\xi-1) + (y+Z) \left(\xi + \frac{1}{y}\right) \beta = 0 \quad (42)$$

La quantité β est grande par rapport aux autres variables intervenant dans l'équation (42) (pour $\ell = 1$, $d = 3a$: $\beta = 27$). Ceci signifie que bien que d et a soient petits les deux surfaces sont pratiquement découplées. Pour β grand les deux solutions sont $\xi = -\frac{1}{y}$ qui est la relation (7.a), et $Z = -y$ qui est la relation (7.b).

Pour $\xi_m = 1$ les deux solutions obéissent à la relation $\omega_1^2 + \omega_2^2 = \omega_p^2$. Afin de simplifier cette exposition nous prendrons $\xi_m = 1$. Les solutions de (42) sont en posant $\alpha = \beta^{-1}$

$$Z = - \frac{y^2 + 1 + 2\alpha y \pm (y+1) \sqrt{(y-1)^2 + 4\alpha y}}{2y(1-\alpha)} \quad (43)$$

Nous ne traiterons que la solution pour le signe +.

Remarque sur la validité du traitement.

Toujours dans le cas de l'Aluminium il y a finalement trois conditions :

$$\begin{aligned} a &< 300 \text{ \AA} \\ d &< 300 \text{ \AA} \end{aligned}$$

$a/d < 1/3$, pour que l'erreur finale sur toutes les quantités mesurables soit inférieure à 5%. Les conditions limitent finalement le traitement aux rayons inférieurs à 100 Å.

Cependant si on doit se limiter à une erreur relativement faible ($< 10\%$) sur la mesure des énergies $\hbar\omega_\ell$, compte tenu de la largeur des pics $\hbar\omega_g \sim 1 \text{ ev}$, on peut se contenter d'une erreur plus importante sur les intensités. Enfin l'erreur faite diminue avec le nombre quantique ℓ . Les harmoniques de grand nombre ℓ prenant d'autant plus d'importance que le rayon a est grand, nous étendrons finalement la validité du traitement aux rayons inférieurs à 500 Å, et aux distances $d < 1000 \text{ Å}$. Si par la suite il y a des expériences suffisamment précises il sera toujours possible de résoudre le système (38) numériquement.

c) Radiation par les bulles proches de la surface

En effectuant un développement limité par rapport à α il vient :

$$Z = -y - \alpha y \frac{y+1}{y-1} \quad (44)$$

Les calculs donnent⁺ $D' = (\ell+1) A_1$. Par un calcul semblable à celui du paragraphe 2, il vient pour l'énergie rayonnée par unité de temps dans tout l'espace

$$I(\omega_\ell) = \frac{c}{a} \frac{a^2 \omega_\ell^2}{C^2} (2\ell+1) \ell(\ell+1) H_\ell j_\ell^2 \left(\frac{\omega}{c} a \right) \quad (45)$$

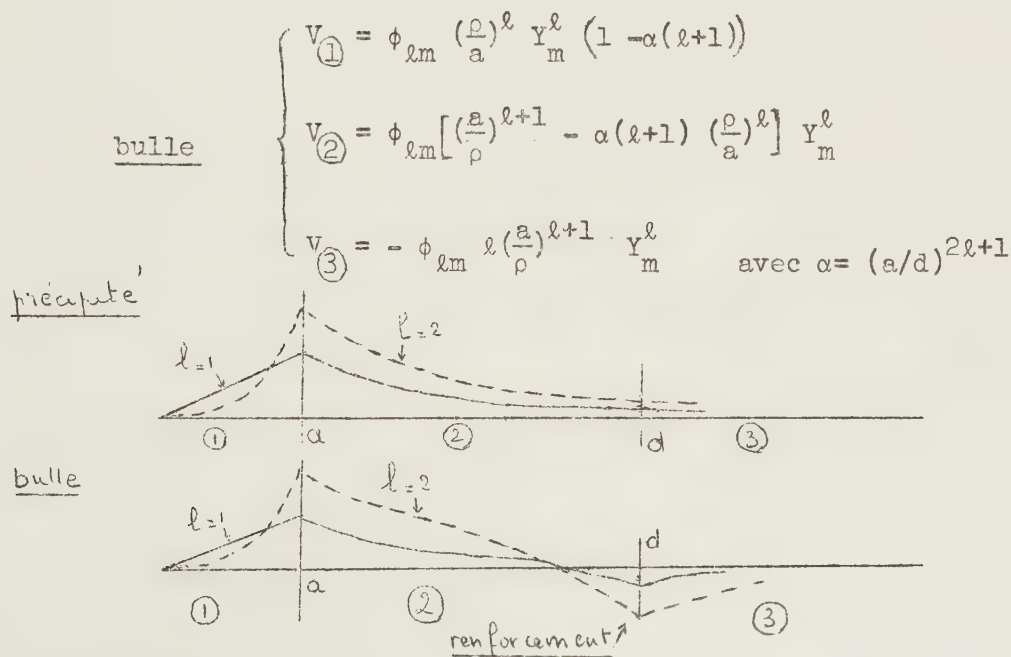
Le nombre de photons créés par électron incident sur la bulle est :

$$\eta(a) = 2 \frac{a}{a_0} \frac{a}{gc} \frac{H}{E} \sum_{\ell=0}^{\infty} \frac{(2\ell+1)^3 \ell(\ell+1)}{r_\ell} j_\ell^2 \left(\frac{\omega_\ell}{c} a \right) \omega_\ell^3 f_\ell \left(\frac{\omega_\ell}{v} a \right) \quad (46)$$

Par rapport à la formule (37) chaque mode voit sa radiation renforcée d'un facteur ℓ^2 .

Il est intéressant de voir l'origine de ce renforcement en rappelant explicitement les solutions dans les deux cas :

$$\text{précipité} \left\{ \begin{array}{l} V_{(1)} = \phi_{\ell m} \left(\frac{\rho}{a} \right)^\ell Y_m^\ell \\ V_{(2)} = \phi_{\ell m} \left(\frac{a}{\rho} \right)^{\ell+1} Y_m^\ell \\ V_{(3)} = V_{(2)} \end{array} \right. \quad (47)$$



+ pour les précipités on trouvait $D' = - \frac{\ell+1}{\ell} A_1$

La forme de V_2 dans chaque cas, montre que le rayonnement est renforcé pour $l > 1$ dans le cas des bulles.

Remarque.

On peut se demander ce que devient l'énergie dans ce cas plus compliqué. La constante C_l calculée devient au premier ordre en α :

$$C_l = \frac{1}{4\pi a} (l+1 + \epsilon_m l) + \frac{\alpha}{4\pi d} (l+1) \left[\frac{a}{d} (2l+1) - 2\epsilon_m l-1 \right]$$

Pour $l=1$, et $d=3$ a l'erreur commise est voisine de 1%.

La figure (26) donne, toujours pour l'Aluminium, les courbes $\eta(a)$ pour les bulles et les précipités. La seconde cause de renforcement du rayonnement qui n'apparaît pas explicitement sur la formule (46) est que les fréquences ω_l sont plus importantes dans le cas des bulles, si bien que les fonctions de Bessel $j_l\left(\frac{\omega_l}{c} a\right)$ donnent une contribution plus importante dans le cas des bulles que celui des précipités, car au voisinage de l'origine ce sont des fonctions croissantes. Le traitement que nous avons fait devient douteux dès que le rayon devient de l'ordre de 300 Å. Nous pouvons néanmoins situer le maximum de $\eta(a)$ vers 0.05 photon par électron frappant la bulle. Il convient de comparer ce résultat au taux de 0,004 calculé par Ferrell dans le cas des surfaces planes. Nous pouvons faire un certain nombre d'observations.

- Remarquons d'abord que le résultat donné dans le cas des bulles est intégré dans 4π stéradian, si bien que pour les géométries réelles (surface extérieure plane) il peut être modifié. Tout dépend alors du système de détection; si ce dernier possède une ouverture limitée, l'intensité reçue à partir des bulles dans une direction bien déterminée est plus forte, que celle reçue par une surface plane avec le même système de détection.

- La seconde remarque concerne la probabilité de frapper une bulle, ou un précipité. Cette probabilité est le rapport de la surface apparente totale présentée par les bulles à celle de la surface de l'échantillon. Cette surface est directement mesurable sur les clichés électroniques. Pour les fortes densités de bulles, ce rapport peut être assez important. En dernière analyse les taux de production de photon sont assez comparables, mais la méthode d'observation que

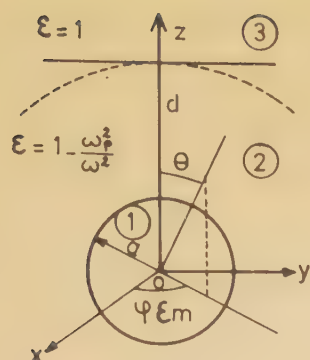


Fig. 24 : Géométrie du problème dans le cas sphérique.

La figure est dessinée dans le cas des bulles.

La surface extérieure est prise comme une sphère afin de simplifier le traitement.

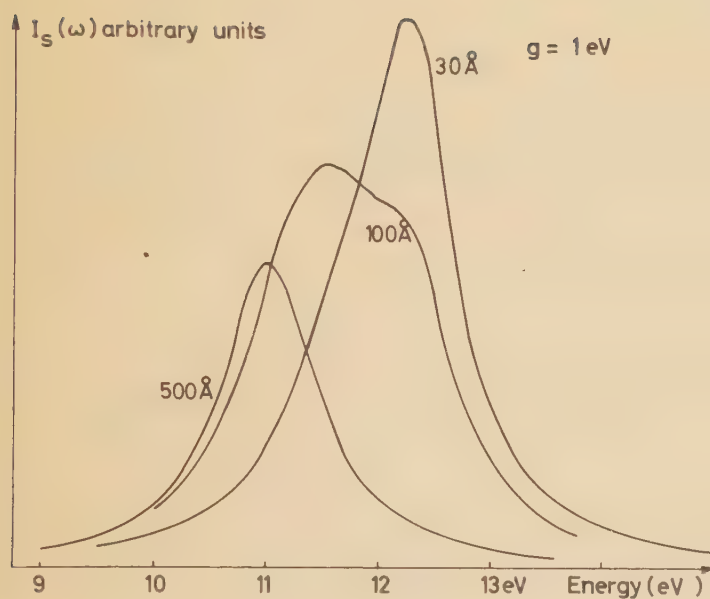


Fig. 25 : Spectre de diffusion des électrons par les bulles (en fonction du rayon)

Aluminium $\hbar\omega_p = 15$ eV

$\hbar g = 1$ eV

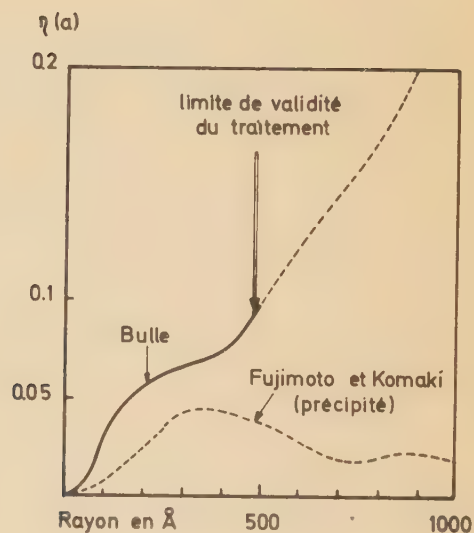


Fig. 26 : Taux de production de photon $\eta(a)$ par électron frappant la bulle (en fonction du rayon a) comparé avec le résultat de Fujimoto et Komaki pour les précipités

Aluminium $\hbar g = 0.8$ eV.

nous proposons présente plus de souplesse car il est possible de choisir l'énergie de l'émission en changeant le rayon; par ailleurs il n'est pas interdit de regarder, dans la même expérience, aussi l'émission lumineuse à la fréquence ω_p , à partir de la surface extérieure.

4°) Rayonnement par les bulles profondes.

Pour des bulles de petites tailles ($k_1 a \ll 1$ et $k_2 a \ll 1$) mais loin de la surface ($k_2 d \gg 1$ et $k d \gg 1$) les équations (38) peuvent être développées en série pour $\rho = a$, et prises sous leur forme asymptotique pour $\rho = d$.

En gardant les mêmes définitions de y et Z , mais en posant maintenant :

$$\alpha = \frac{2\ell+1}{((2\ell+1)!!)^2} (k_2 a)^{2\ell+1}$$

$$\beta = (-)^\ell e^{-2k_2 d}$$

la relation de dispersion obtenue en effectuant le raccordement sur les deux surfaces est, en ne prenant que la solution localisée à l'intérieur :

$$Z = \frac{-\alpha v + y}{1 - \alpha v} \quad \text{sur la sphère } \rho = a \quad (48)$$

avec

$$v = \frac{Z(1+\beta)k + i(1-\beta)k_2}{Z(1-\beta)k + i(1+\beta)k_2}$$

Pour β petit cette relation s'écrit $Z = -y$ et donne sensiblement $C = -B$ dans l'équation (38, (2)). Plus exactement à l'aide de la relation (46) on peut écrire pour β petit :

$$D = (-)^\ell \frac{2k}{(\ell+1)k_2 + ik\ell} \frac{(k_2 a)^{\ell+1}}{(2\ell-1)!!} \exp -i(kd - \frac{\ell\pi}{2}) e^{-k_2 d} \phi_m^\ell \quad (49)$$

Cette relation montre que l'onde sortante est exponentiellement décroissante. Le temps de vie des bulles profondes est très long. Le rapport des deux coefficients de sorties (bulle profonde/bulle proche de la surface) est sensiblement $e^{-k_2 d}$. Il est donc nécessaire que l'épaisseur d soit assez grande ($\sim 1000 \text{ Å}$) pour que ce coefficient intervenant en définitive au carré soit efficace.

5°) Observation expérimentale.

Pour situer les possibilités d'observation expérimentale avec la diffusion des électrons il est commode de comparer l'intensité de cette diffusion avec celle que donne les plasmons de volume; nous savons en effet par expérience que cette dernière diffusion est particulièrement intense. A partir des formules (5) et (26) nous pouvons estimer le rapport R_l des probabilités de diffusion par les plasmons de surface dans les bulles (ou les précipités) et par les plasmons de volume.

Pour une densité volumique de n_B bulles par unité de volume il vient pour chaque mode

$$R_l = 4\pi n_B a v^2 \frac{\omega_P}{\omega_l^3} (2l + 1)^2 j_l \left(\frac{\omega_e}{v} a \right) \quad (50)$$

Par exemple pour le mode $l=1$ ceci donne :

$$R_1 = 4\pi n_B a^3 \frac{\omega_P}{\omega_l}$$

Ceci signifie donc que la diffusion par le plasmon de surface est à volume égal environ trois fois plus importante que par le plasmon de volume, donc en particulier beaucoup plus efficace que celles des électrons de conduction qui, en ce qui concerne les pertes, sont en concurrence dans cette gamme d'énergie.

En ce qui concerne donc *la diffusion inélastique des électrons*, un certain nombre d'expérience ont été faites *sur les précipités* ^(65,66,67). Les résultats sont en bon accord avec la théorie de Fujimoto et Komaki ⁽⁶⁷⁾. Nous ne discuterons pas ces expériences, car notre apport personnel concerne la situation inverse qui est celle des bulles. A notre connaissance il n'existe qu'une expérience sur les inclusions gazeuses, due à Henoc et Henry ⁽⁸¹⁾, effectuée toujours avec un microscope muni d'un filtre de vitesse.

L'objet observé est un échantillon d'aluminium contenant des bulles d'Hélium. L'Hélium est obtenu à partir de Lithium contenu dans la matrice d'aluminium, par un bombardement aux neutrons qui effectue la réaction nucléaire ⁽⁸²⁾; il est possible de contrôler par traitements thermiques appropriés le diamètre

des bulles obtenues qui ont des formes très régulières (voir V. Levy et al.⁽⁸²⁾). Henoc et Henry ont travaillé avec des bulles d'un diamètre voisin de 100 Å et ont observé que ces bulles apparaissaient lumineuses pour des pertes d'énergie située entre 10 et 15 ev et qu'elles disparaissaient par ailleurs. Les pertes d'énergie ainsi observées sont en bon accord avec la formule (17.b) dans laquelle $\xi_m = 1$. Cette observation montre donc expérimentalement l'existence des modes de surface à l'intérieur de l'échantillon. Cette confirmation est importante en ce qui concerne l'émission lumineuse, qui comme nous l'avons vu doit être importante pour les inclusions proches de la surface (distances inférieures à la profondeur de pénétration de la lumière considérée). La lumière émise dans le proche ultra violet ($\lambda \sim 0.1 \mu$) doit être assez facilement observable. Il est par ailleurs possible de changer la nature du métal, en prenant par exemple un métal alcalin ($\hbar\omega_p \sim 5$ ev) afin d'avoir une émission plus proche du visible. L'observation de cette émission lumineuse n'a pas encore été faite aussi bien dans le cas des bulles que celui des précipités⁽⁶⁷⁾.

CONCLUSION

Pour conclure nous rappellerons d'une part les avantages du cas de figure des bulles introduit dans ce paragraphe B, en nous plaçant d'une part du point de vue expérimental :

- sphéricité quasi-parfaite de la surface, permettant une bonne comparaison avec les calculs théoriques.

- émission lumineuse localisée et importante; d'autre part nous ferons la jonction avec les études thermodynamiques⁽⁸²⁾ sur les inclusions gazeuses, en remarquant que l'énergie de point zéro des plasmons de surface, peut donner une contribution non négligeable à l'énergie de surface se répercutant sur la tension superficielle.

C - PLASMONS LOCALISES DANS UN GRADIENT DE DENSITE ELECTRONIQUE

Résumé des notations.

Grandeurs locales.

$n(r, t) = n_0(r) + n_1(r, t)$	: densité électronique locale macroscopique
$n_0(r)$	densité à l'équilibre
$n_1(r, t)$	fluctuations dues au mouvement des électrons
$\omega_p(\vec{r})$	fréquence de plasmon locale $\omega_p^2(r) = 4\pi e^2 n_0(r)/m$
$\omega(\vec{r}, \vec{q})$	fréquence de plasmon locale associé à un vecteur d'onde $\vec{q}$.
$\epsilon(\vec{r}, \omega, \vec{q})$	constante diélectrique locale
$4\pi \alpha(\vec{r}, \omega, \vec{q})$	polarisabilité locale
$-e n(r, t)$	densité électrique locale

D'une façon générale une grandeur locale $G(\vec{r})$ est égale à la quantité correspondante G associée au gaz d'électrons de densité constante $n = n_0(\vec{r})$.

Par exemple $E_F(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_0(r))^{2/3}$

Transformées de Fourier

$$\phi(r, t) = \int d^3 q d\omega e^{i\omega t + i \vec{q} \cdot \vec{r}} \phi(\vec{q}, \omega) \quad \text{potentiel électrique.}$$

$$= \int dq_x dq_y d\omega \exp(i\omega t + i q_x x + i q_y y) \phi(q_x, q_y, \omega, Z)$$

$$V(r, t) = -e \phi(r, t) \quad \text{énergie potentielle.}$$

C - PLASMONS LOCALISES DANS UN GRADIENT DE DENSITE ELECTRONIQUE.

Ce paragraphe est consacré à l'étude des modes de plasmons de volume dans le cas où la densité électronique *macroscopique* n'est pas constante. Le problème est différent de celui discuté par exemple par Roulet et Nozières (70) sur la possibilité de modes collectifs dans les atomes. Ici la densité électronique $n_0(\vec{r})$ est la moyenne sur la cellule élémentaire centrée au point $\vec{r}$ de la densité électronique des électrons participant à la bande de conduction. Le cas type est celui des alliages de métaux normaux à concentration variable (71,79); on peut aussi imaginer des situations, où un métal normal est soumis à des contraintes extérieures (pression, champ électrique, ..). Les travaux de Hohenberg, Kohn et Sham (72, 73, 74) établissent que les grandeurs associées aux propriétés statiques ($\omega = 0$) d'un gaz d'électron sont des fonctionnelles à courte portée (k_F^{-1}) de la densité électronique; nous verrons que ce résultat subsiste à fréquence non nulle, si le gradient de densité électronique est faible.

Bien que non physique (car il conduit entre autre à une densité électronique négative) le cas d'un gradient de densité constant approche bien le cas le plus général car on peut toujours développer la densité au premier ordre sous la forme $n(\vec{r}) = n(\vec{r}_0) + (\vec{r} - \vec{r}_0) \cdot \vec{\nabla} n(\vec{r}_0)$. De plus nous pouvons toujours construire un cas plus physique en supposant que le gradient est constant dans une certaine zone et nul en dehors : la solution est obtenue en raccordant les solutions trouvées dans les trois zones.

La grandeur la plus directement accessible est la densité électronique. Dans un premier temps nous utiliserons donc des équations se préoccupant uniquement de cette quantité. La méthode des équations de Bloch (54) permet de donner un résultat simple pour la diffusion des électrons.

Ensuite nous essayerons de relier les pertes caractéristiques subies par les électrons à des modes de plasmons localisés.

Bien que l'on puisse généraliser l'étude, la géométrie considérée sera la suivante (Fig. 27.a).

Le gradient de densité est situé selon $\vec{Oz}$, et l'électron incident selon une parallèle à $\vec{Ox}$, son point d'impact étant (y_0, z_0) . La densité s'écrit :

$$n_0(\vec{r}) = n_0(z) = \bar{n} \left(1 + \frac{z}{\lambda}\right) \quad (51)$$

Afin de donner une idée des paramètres $\bar{n}$, ω_p et λ que nous introduisons, nous rappellerons l'expérience de Spalding, Villagrana et Chadwick dont l'étude de ce paragraphe C est inspirée.

DESCRIPTION DE L'EXPERIENCE DE SPALDING, VILLAGRANA et CHADWICK⁽⁷¹⁾.

La concentration en cuivre, au voisinage de la limite entre l'eutectique $\theta(Al_2Cu)$ et l'Aluminium, est tirée de la mesure de la perte caractéristique en fonction de la position. On fait un étalonnage préliminaire en mesurant les pertes caractéristiques d'échantillons de concentrations en cuivre connues; puis inversement on se sert de la courbe obtenue pour déduire la concentration en cuivre de la perte caractéristique locale observée.

A partir de la courbe (28) donnée par ces auteurs nous pouvons estimer les différents paramètres

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi e^2 \bar{n}}{m}\right)^{1/2} = 14.97 \text{ ev}$$

$$\bar{n} = 0.166 \text{ \AA}^{-3}$$

$$\lambda = 26.000 \text{ \AA}$$

Rappelons également l'ordre de grandeur du vecteur de coupure k_c , défini au début de ce chapitre, $k_c = 1.18 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'aluminium. Comme le problème est invariant dans une translation parallèle à Oxy , nous définirons un vecteur de diffusion $\vec{q}$ parallèle à ce plan. A cause de la conservation de l'énergie la valeur minimum de q est $q_m = -q_x = \frac{\omega}{v}$. Pour des électrons de 50 kev $q_m = 1.36 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Sa valeur maximum est k_c . Soit donc l'inégalité:

$$1.36 \cdot 10^{-2} < |q| < 1.18 \text{ \AA}^{-1} \quad (51)'$$

Une expérience du même type a été faite par Cundy, Metherell et Whelan^(79.a). Une analyse succincte en a été présentée par Cundy^(79.b); ses conclusions sont les suivantes :

- si la résolution du microscope est faible, la résolution spatiale de la méthode est faible.

- la perte locale mesure la densité électronique locale. La première observation est évidente, nous démontrerons la seconde. Mais nous verrons aussi que la résolution de la méthode, pour des gradients de densité faible ($\lambda > 10.000 \text{ \AA}$) est surtout déterminée par le temps de vie des plasmons, quantité sur laquelle l'expérimentateur est encore relativement impuissant, si bien que la résolution (de l'ordre de $100 \text{ \AA}$) des deux expériences citées ici ($\lambda > 10.000 \text{ \AA}$) ne peut être améliorée. Néanmoins pour la mesure de gradients de densité plus importants, il sera sûrement intéressant d'avoir une bonne résolution spatiale du microscope muni du filtre de vitesse.

1°) Méthode des équations de Bloch.

La méthode la plus directe car elle introduit uniquement la densité électronique, indépendamment des fonctions d'ondes, est celle des équations de Bloch linéarisées^(54,55,53). A l'origine, Bloch a utilisé cette méthode, combinée avec le calcul de Thomas-Fermi pour étudier le pouvoir de freinage des atomes à plusieurs électrons.

Ces équations hydrodynamiques ont été utilisées par Jensen⁽⁵⁴⁾ puis par Ritchie⁽⁵³⁾ pour déterminer les modes de plasmons de surface. Nous les prendrons sous la forme linéarisée donnée par Ritchie.

$$g \psi + \frac{\partial}{\partial t} \psi = - \frac{e}{m} \phi + \frac{P(n_0)n}{n_0} \quad (52.a)$$

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \text{div} (n_0 \text{ grad } \psi) \quad (52.b)$$

$$\Delta \phi = 4\pi n_1 e - 4\pi (\text{charges extérieurs}) \quad (52.c)$$

Le gaz d'électrons est caractérisé par la variation en fonction du temps et de l'espace de sa densité $n(\vec{r}, t) = n_0(\vec{r}) + n_1(\vec{r}, t)$ et du champ vectoriel

de la vitesse du flux des électrons $\vec{u}(r,t)$. En se limitant aux mouvements irrotationnels on peut écrire $\vec{u}(r,t) = -\vec{\nabla}\psi(r,t)$.

Les équations s'intéressent à la partie de la densité électronique hors-équilibre : elles sont généralisées ici au cas inhomogène.

(52.a) est l'intégrale première de l'équation du mouvement. $\vec{\nabla} \left(\frac{P(n_o)}{n_o} (n_o + n_1) \right)$ représente une force hydrostatique due à la variation des énergies cinétique et de corrélation des électrons en fonction de la densité locale. Dans le cas d'une densité non constante le terme $\vec{\nabla} P(n_o)$ n'est pas nul, mais il est équilibré par les charges positives si bien qu'il disparaît dans l'équation (52.a) qui ne traite que la déviation par rapport à l'équilibre. La détermination de $P(n_o)$ est discutée au paragraphe 3.

$g\psi$ représente phénoménologiquement le frottement des électrons, c'est à dire l'atténuation de leur mouvement pour des causes diverses.

(52.b) est l'équation de continuité

(52.c) est l'équation de Poisson.

On peut donner une expression pour la transformée de Fourier $\phi(\omega, \vec{r})$ du potentiel électrique. Si la charge extérieure ρ est un électron se déplaçant à la vitesse v sur une parallèle à $\vec{Ox}$:

$$\rho = -e \delta(x - vt) \delta(z - z_0) \delta(y - y_0) \quad (53)$$

il vient l'équation :

$$\left(1 - \frac{4\pi e^2 n_o(r)}{m\omega(\omega - ig)} \right) \Delta\phi - \frac{4\pi e^2}{m\omega(\omega - ig)} \vec{\nabla} n_o \cdot \vec{\nabla} \phi + \frac{f(n_o)}{\omega(\omega - ig)} \{ \vec{\nabla} n_o \cdot \vec{\nabla} (\Delta\phi) + n_o \Delta(\Delta\phi) \} = \frac{4\pi}{2\pi} e \quad (54)$$

$$\delta(z - z_o) \delta(y - y_o) e^{-ix \frac{\omega}{v}}$$

en posant $f(n_o) = \frac{P(n_o)}{m n_o}$

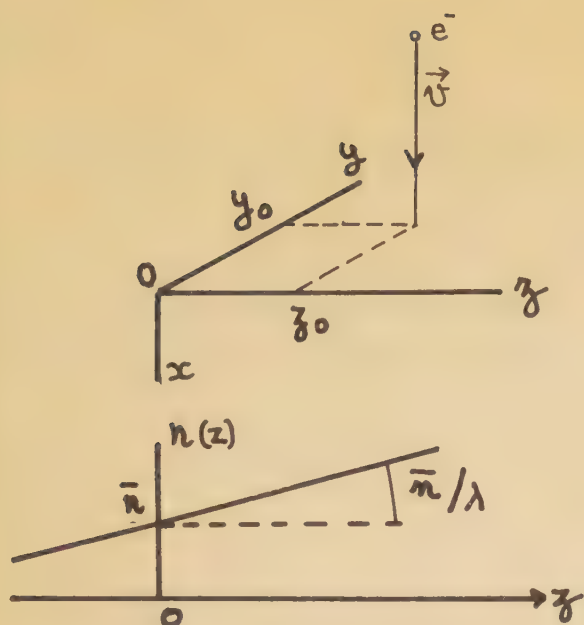


Fig. 27.a : Géométrie du problème

$$n(z) = \bar{n} \left(1 + \frac{z}{\lambda}\right)$$

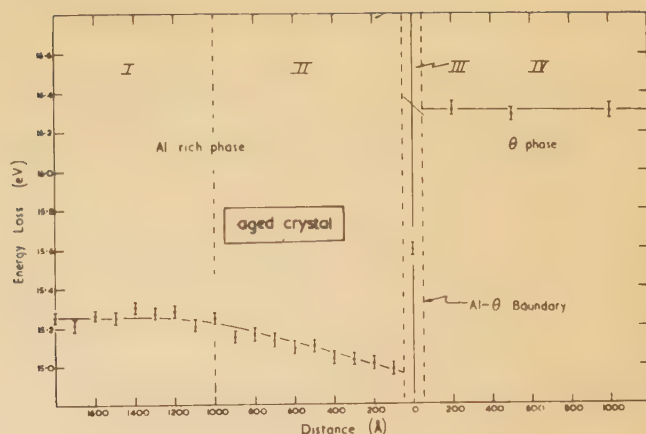


Fig. 28 : Expérience de Spalding et al (71).
(figure reproduite avec la permission des auteurs).

$$\omega_p = 14.97 \text{ eV}$$

$$\bar{n} = 0.166 \text{ Å}^{-3}$$

$$\lambda = 26\,000 \text{ Å}$$

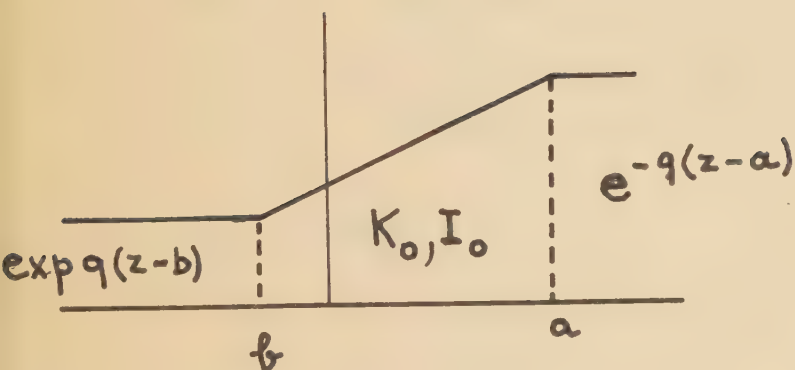


Fig. 27.b : Raccordement des fonctions dans
un cas "physique".

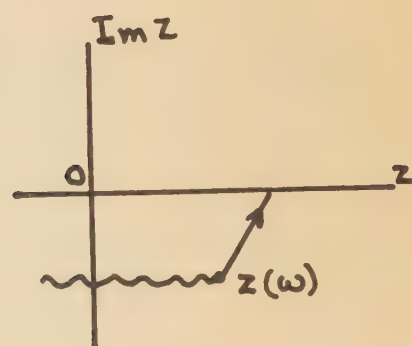


Fig. 29 : Solution de l'équation (61).

Définition de l'épicentre $z(\omega)$.

2°) Calcul de la diffusion des électrons en négligeant la dispersion.

Nous verrons dans le paragraphe 3, que la négligence de $P(n_0)$ est équivalente à celle de la dispersion, c'est à dire de la dépendance dans le vecteur d'onde $\vec{q}$ de la fréquence plasmon.

L'équation (54) est alors équivalente à :

$$\text{div } \vec{D} = \text{div} (\epsilon(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{E}) = 4\pi (\text{charge extérieure}) \quad (55)$$

avec la définition suivante de la constante diélectrique locale :

$$\epsilon(\vec{r}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 n_0(r)}{\omega^2 - i g \omega} \quad (56)$$

En écrivant :

$$\phi(\vec{r}, t) = \int \exp i (q_x x + q_y y + \omega t) \phi(z, \omega, \vec{q}) d q^2 d \omega \quad (57)$$

puis :

$$\phi(z, \omega, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} v(z, q, \omega) \delta(\omega + q_x v) \quad (58)$$

l'équation (54) simplifiée s'écrit, dans le cas considéré (Fig. 24) :

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) v = \frac{4\pi \bar{n} e^2}{m(\omega^2 - i g \omega)} \left[\left(1 + \frac{z}{\lambda} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} - q^2 \right) v + \frac{1}{\lambda} \frac{dv}{dz} \right] + 4\pi e \delta(z - z_0) \quad (59)$$

En posant :

$$z(\omega) = \lambda \frac{\omega^2 - i g \omega - \omega_P^2}{\omega_P^2} \quad \text{avec } \omega_P^2 = 4\pi e^2 \bar{n} / m \quad (60)$$

l'équation (59) se réécrit :

$$(z - z(\omega)) (v - q^2 v) + \dot{v} = - 4\pi e \lambda \delta(z - z_0) \frac{\omega^2 - i g \omega}{\omega_P^2} \quad (61)$$

La méthode de calcul des solutions des équations du second ordre nous suggère la présentation de la suite du calcul.

a) Solutions de l'équation sans second membre

Ces deux solutions, de variable complexe (Fig. 29), sont les fonctions de Bessel de second espèce

$$I_0(q(z - z(\omega))) \quad \text{et} \quad K_0(q(z - z(\omega)))$$

Afin d'avoir des calculs plus faciles nous prendrons à la place de I_0 la fonction $\tilde{I}_0 = I_0 - \frac{i}{\pi} K_0$, et nous omettrons le signe $\sim$ (voir appendice E).

b) Remarques

Comme nous l'avons déjà remarqué les solutions de l'équation (61) ne sont pas physiques car la densité électronique peut devenir négative. Mais nous pouvons remplacer le présent problème par celui figuré sur la figure (27.b) et raccorder les fonctions en A et B.

En pratique nous ne nous soucierons des fonctions que pour $z = Z_0$. Les conditions aux limites influencent très peu le résultat final pour la diffusion des électrons. Ceci est vérifié dans l'appendice E.

Les solutions de l'équation sans second membre donnent les modes propres d'oscillation en absence de charge extérieure. Quand $g = 0$, $z(\omega)$ est réel. La solution $K_0(q|z - z(\omega)|)$ représenterait donc un mode de plasmon localisé. Cependant elle conduit à une charge d'espace ρ d'intégrale $\int \rho dz$ infinie. Nous verrons dans le paragraphe 4 qu'il faut tenir compte de la dispersion en fonction de $\vec{q}$.

c) Solution de l'équation totale

En tenant compte des conditions aux limites $v(\pm\infty, \vec{q}, \omega) = 0$, car il ne peut y avoir de diffusion à l'infini, on est conduit à la solution⁺ :

$$v(z, \omega, \vec{q}) = - \frac{\omega^2 - ig\omega}{\omega_p^2} 4\pi e \lambda \left[\theta(z - Z_0) K_0(q(z - z(\omega))) I_0(q(Z_0 - z(\omega))) \right. \\ \left. + \theta(Z_0 - z) K_0(q(Z_0 - z(\omega))) I_0(q(z - z(\omega))) \right] \quad (62)$$

+ Nous avons ici tenu compte de la propriété du Wronskien. $K_0 I_0 - K_0 I_0 = (z_0 - z(\omega))$

La perte d'énergie subie par l'électron dans sa traversée de l'échantillon d'épaisseur d est :

$$W = -e \int_0^d \frac{\partial}{\partial x} \phi_m(\vec{x}, t) \Big|_{\substack{x=vt, y=y_0 \\ z=z_0}} dx \quad (63)$$

ϕ_m représente ici le potentiel du uniquement aux électrons du métal; cependant comme l'électron extérieur crée un potentiel en phase avec sa charge il n'y a pas de perte par self énergie (pas d'effet Tcherenkoff dans le vide); si bien que dans la formule (63) on peut utiliser ϕ .

d) Intensité diffusée

En effectuant les intégrations sur x et q_x il vient :

$$W(z_0) = \frac{4\pi e^2 \lambda d}{(2\pi)^2 \omega_p^2 v^2} 2i \int_0^\infty d\omega \int dq_y \omega(\omega^2 - ig\omega) I_0 K_0 \quad (64)$$

Ceci donne pour l'intensité relative diffusée avec la perte W dans $(d\omega dq_y)$:

$$I(Z_0, \omega, q_y) = \frac{4\pi e^2 \lambda d}{\pi \omega_p^2 v^2 W} \text{Réal } i(\omega^2 - ig\omega) I_0(q(Z_0 - z(\omega))) K_0(q(Z_0 - z(\omega))) \quad (65)$$

avec

$$z(\omega) = \lambda \frac{\omega^2 - \omega_p^2 - ig\omega}{\omega_p^2} \text{ et } q = \sqrt{\omega^2/v^2 + q_y^2}$$

e) Cas des densités lentement variables

L'ordre de grandeur de W est un électron volt. Fujimoto et Komaki (67) prennent pour l'aluminium $W = 0,8$ ev.

Dans l'expérience de Spalding et al (71) on peut estimer $\lambda = 26.000 \text{ \AA}$. Pour des énergies de 50 kev, l'ordre de grandeur de q est $1/100 \text{ \AA}^{-1}$.

Ceci entraîne que $|q(z - z(\omega))| \gg 1$. Nous pouvons donc utiliser la forme asymptotique des fonctions de Bessel : $I_0 K_0 = [2(z_0 - z(\omega))]^{-1}$. La formule (65) donne alors :

$$I(Z_0, \omega, q_y) = \frac{e^2 d}{\pi \hbar v^2 \sqrt{\frac{\omega^2}{v^2} + q_y^2}} \frac{\omega_P^2(Z_0) \omega g}{(\omega_P^2(Z_0) - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2} \quad (66)$$

L'intensité relative diffusée au point (Y_0, Z_0) est alors :

$$I_R(Z_0) = \frac{2e^2 d}{\pi v^2 \hbar} \log \frac{k_c v}{\omega} \frac{\omega_P^2(Z_0) \omega g}{(\omega_P^2(Z_0) - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2} \quad (67)$$

Cette formule ne dépend plus de l'origine choisie, car $\bar{n}$ et λ ont disparu. k_c est le vecteur d'onde de cupure au point (Y_0, Z_0) . Sa valeur est donnée par la théorie quantique; sa valeur exacte n'est pas importante car elle intervient dans un logarithme.

Le résultat est donc particulièrement simple : c'est exactement ce que l'on peut calculer en supposant que la densité est uniforme et égale à $n_0(Z_0)$ ⁽⁵¹⁾.

f) Précision des mesures

A partir de la mesure de la perte caractéristique on peut donc trouver la densité électronique. Cependant il est intéressant de voir avec quelle précision cette mesure peut être faite.

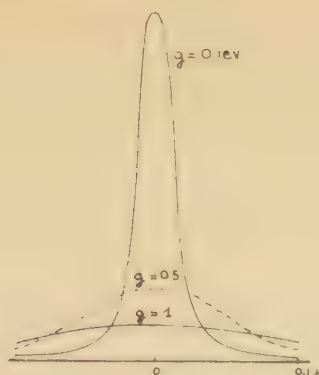
Si l'énergie $\hbar\omega$ peut être située avec l'incertitude $\hbar\Delta\omega$, en négligeant $g^2/4$ devant ω^2 on peut écrire :

$$I_R(Z_0, \omega, \Delta\omega) = \frac{e^2 d}{\pi v^2 \hbar} \log \left(\frac{k_c v}{\omega} \right) \omega_P(Z_0) \arctg \frac{\omega_P g \Delta\omega}{(\omega^2 - \omega_P^2)^2 + 2\omega^2 g^2} \quad (68)$$

La figure 30 donne cette fonction, pour diverses valeurs de g et $\Delta\omega$ dans le cas de l'aluminium, et en fonction de Z_0 .

Nous constatons un fait intéressant. Le maximum est d'autant plus accentué que g est petit, mais la forme de la courbe dépend peu du soin que l'on prend pour filtrer les électrons.

$\hbar \Delta \omega = 0.01 \text{ eV}$



$\hbar \Delta \omega = 0.06 \text{ eV}$

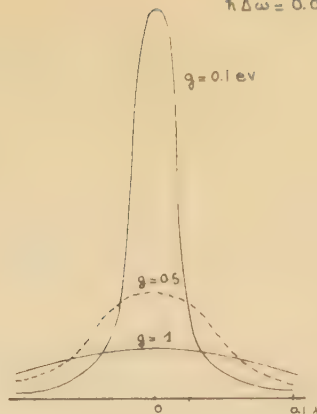


Fig. 30 : Définition de la perte d'énergie en fonction de la position d'observation $[Z_0 - z(\omega)]$ pour différentes valeurs de la précision du filtrage $\hbar \Delta \omega$, et de la largeur de raie $\hbar g$.

Fig. 31 : Interprétation de la méthode de la phase stationnaire.

Cette figure compare aussi la constante diélectrique RPA à la constante diélectrique

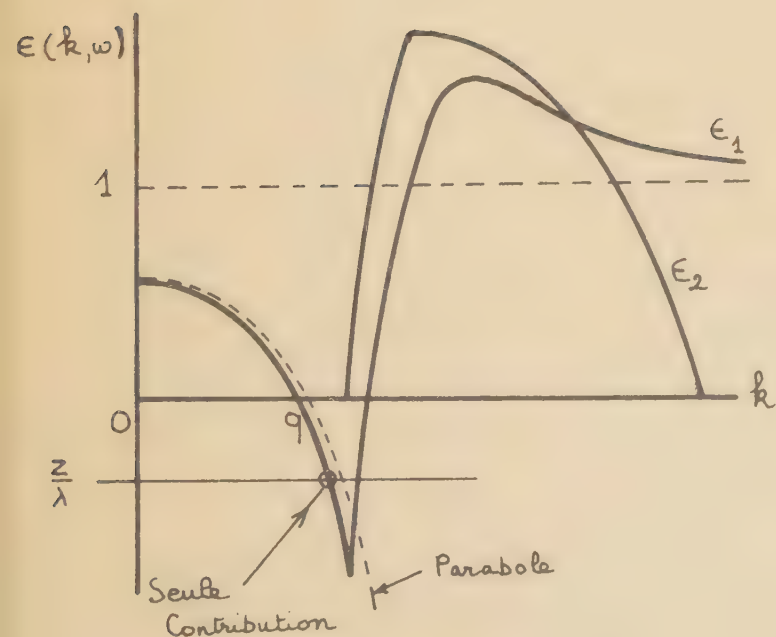
$$\epsilon_B(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_P^2 + \gamma^2 k^2}{\omega^2}$$

donnée par les équations de Bloch.

$$k = \sqrt{q^2 + k_1^2}$$

ϵ_{RPA} ———

ϵ_B parabole - - - -



En prenant $g = 0.5$ ev, et en supposant que l'on peut évaluer l'intensité à 5% près, nous pouvons estimer la position du maximum à $\lambda/100$ près. Cette valeur de 260 Å correspond à peu près à l'incertitude des mesures de Spalding et al⁽⁷¹⁾ (Figure 28).

g) Domaine de validité et extension du résultat précédent

Le résultat du calcul précédent comporte deux limitations. La première concerne l'utilisation des *formes asymptotiques* des fonctions de Bessel. Dans la mesure où l'on peut utiliser ces formes asymptotiques, ainsi qu'il est démontré en appendice E, on change peu la solution (62) en prenant une densité électronique plus physique. Cette exigence se traduit par la condition

$$|q\lambda \frac{g}{\omega}| \gg 1 \quad \text{soit} \quad \lambda \gg \omega/qg$$

La limite de validité du résultat concernant le lien direct entre la perte caractéristique locale et la densité locale dépend donc fortement du *vecteur de diffusion* q utilisé, c'est à dire des *conditions expérimentales de l'observation*.

Rappelons qu'avec des *électrons de 50 kev*, dans l'aluminium $|q|$ est compris entre deux valeurs :

$1.36 \cdot 10^{-2} \text{ Å}^{-1} < |q| < 1.18 \text{ Å}^{-1}$; d'autre part on peut estimer la largeur de raie $\hbar g$ à $1/20$ de l'énergie $\hbar\omega$.

Ces conditions nous permettent de dire que le résultat précédent est correct si $\lambda > 2000 \text{ Å}$. Cette valeur correspond à la valeur minimum de $|q|$; elle représente déjà une variation assez rapide de la densité électronique. En effet nous avons vu précédemment que la précision spatiale de la mesure pour $\hbar g \sim 0,5$ ev était de $\lambda/100$. Le traitement est donc correct jusqu'à une résolution de l'ordre de 20 Å, soit à peu près la meilleure résolution actuelle.

En fait cette valeur de 2000 Å peut considérablement être réduite en utilisant un vecteur de diffusion q plus grand, et en particulier proche du vecteur de coupure k_c . Mais nous abordons en même temps la seconde cause de limitation du calcul : la *dispersion dans la fréquence plasmon* qui dépend explicitement du vecteur de diffusion. Nous n'avons pas tenu compte de cette dispersion, en

négligeant le dernier terme du premier membre de l'équation (54). Nous pouvons cependant l'introduire de façon partielle, en ne prenant que la dépendance en la composante q . La relation de dispersion peut alors s'écrire approximativement

$$\omega_P^2(q) = \omega_P^2 + \gamma^2 q^2 \quad \text{avec } \gamma^2 = \frac{3}{5} V_F^2 \quad (69)$$

V_F étant la vitesse des électrons de conduction au niveau de Fermi. La relation (69) doit être comprise comme une relation locale; la fréquence $\omega_P(q)$ dépend aussi de la densité électronique locale, si bien qu'il faut l'écrire $\omega_P(q, Z_O)$. En ne tenant compte ainsi que de la dispersion selon la direction perpendiculaire au gradient de densité électronique on peut reproduire exactement le calcul du début de ce paragraphe. Le résultat (66) s'étend alors facilement à condition de remplacer $\omega_P(Z_O)$ par $\omega_P(q, Z_O)$. Ceci donne :

$$I(Z_O, \omega, q_y) = \frac{e^2}{\pi \frac{1}{2} v^2 \sqrt{\frac{\omega^2}{v^2} + q_y^2}} \frac{\omega_P^2(Z_O, q) \omega g}{(\omega_P^2(Z_O, q) - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2} \quad (66')$$

$$\text{avec } q = \sqrt{\frac{\omega^2}{v^2} + q_y^2}$$

On peut donc refaire exactement le même type d'expérience à grand angle de diffusion c'est à dire avec des vecteurs de diffusion proches du vecteur de coupure k_c ; il faut bien entendu effectuer l'étalonnage préalable avec la même valeur de l'angle de diffusion, que pour la mesure suivante. En se plaçant donc près de l'angle limite $\theta_c = \frac{k_c}{K}$, K étant le vecteur d'onde des électrons de 50 kev, on peut augmenter considérablement les valeurs des gradients de concentration que l'on peut étudier avec la méthode. Ainsi la limite inférieure de λ est maintenant de 20 Å. Compte tenu de la précision des mesures qui est toujours de l'ordre de $\lambda/100$, à cause de la largeur de raie $\frac{1}{2}g$ que l'on ne peut changer, on peut dire que la méthode peut ainsi être étendue, jusqu'au cas limite du contact franc entre deux métaux; c'est à dire le cas où λ est de l'ordre de quelques longueurs de Thomas-Fermi λ_{FT} ; cette dernière quantité est définie par :

$$4\pi^2 \lambda_{FT}^{-2} = k_{FT}^2 = \sqrt{3} \frac{\omega_P^2}{v_F^2}$$

Afin d'augmenter la précision il est nécessaire de limiter au maximum l'ouverture du faisceau. Si l'angle de diffusion $\theta = q/K$ est ainsi compris entre deux valeurs : $\theta_m < \theta < \theta_M$, on peut écrire pour des diffusions voisines de l'angle critique :

$$I_R(\omega, Z_o) = \frac{e^2 d}{\pi v^2 \lambda} \log(\theta_M / \theta_m) \frac{\omega_P^2(q, Z_o) \omega g}{(\omega_P^2(q, Z_o) - \omega^2)^2 + g^2 \omega^2}$$

Cette intensité est donc assez faible, mais ceci nous permet d'étendre cette méthode de mesure de densités électroniques locales à presque tous les cas envisageables, à condition de pouvoir sélectionner la direction du faisceau d'électrons sortant.

Les limites du calcul présenté se situe donc à faible angle de diffusion c'est à dire q voisin de $\frac{\omega}{v}$, avec des valeurs de λ inférieures à 2000 Å. Pour la limite des λ très faibles on peut approximer la variation de la densité électronique par le schéma en marche d'escalier qui a été traité au paragraphe A de ce chapitre. Rappelons que l'on obtient alors une perte localisée sur la surface de séparation entre les deux milieux 1 et 2 à la fréquence moyenne $\omega = \left(\frac{\omega_{P1}^2 + \omega_{P2}^2}{2} \right)^{1/2}$, avec

des notations évidentes. Cette fréquence est observée dans l'expérience de Spalding et al. Dans les cas intermédiaires, il est nécessaire de tenir compte des formes exactes des fonctions dans les trois zones de variation de la densité électronique, (Fig. 27 bis) et de raccorder exactement les fonctions aux point A et B représentés sur la figure. Bien que sans difficultés, ces calculs sont fastidieux et présentent actuellement peu d'intérêt.

Pour résumer ces deux premiers paragraphes nous dirons que la démarche qui consiste à déduire la densité électronique locale $n(\vec{r})$ à partir de la formule naturelle

$$n(\vec{r}) = \frac{\omega_P^2(\vec{r})}{4\pi e^2}$$

est parfaitement justifiée dans

l'état actuel des résolutions obtenues. De plus on peut améliorer la méthode en effectuant les mesures avec des électrons ayant été diffusés d'un angle voisin de l'angle limite θ_c .

Les deux derniers paragraphes (3, 4) sont consacrés à la question suivantes : les pertes caractéristiques observées et calculées, correspondent-elles à des excitations élémentaires bien définies ?

On peut aussi aborder ce problème des modes propres par la méthode RPA qui est celle à laquelle on pense d'abord quand on s'occupe de plasmons. Les approximations que nous avons faites pour mener le calcul à terme sont peu justifiées, et les résultats donnés par notre traitement RPA sont peu différents de ceux obtenus avec les équations de Bloch. Nous nous contenterons donc d'en rappeler les résultats partiels dans le texte, en reportant les détails en appendice H.

3°) Modes de plasmons localisés et méthode de Bloch.

Les modes de plasmons correspondent aux solutions de l'équation (54) en l'absence de charge extérieure.

a) Effet de la dispersion introduite par la pression hydrostatique

Pour une densité $n_0(\vec{r})$ uniforme les solutions de l'équation (54) sont de la forme $\phi(r,t) = \phi_0 \exp i(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r})$ avec la relation de dispersion pour la fréquence ω :

$$\omega^2 = \omega_P^2 + \frac{P}{m} k^2 \quad (69)$$

En ne tenant compte que de l'énergie cinétique il est facile de voir que $P = \frac{2}{3} E_F$, valeur prise par Ritchie⁽⁵³⁾; en voulant tenir compte des effets d'échange on est conduit à prendre $P = \frac{6}{5} E_F$ (Fujimoto et Komaki⁽⁶⁷⁾) : la justification de cette dernière valeur est surtout qu'elle donne la bonne relation de dispersion obtenue par le calcul RPA (Pines⁽²⁰⁾). L'effet de la pression est d'introduire une dispersion en fonction de k de la fréquence ω (pour $k = 0$ la pression n'intervient pas car le système est translationnellement invariant).

Pour une densité prise sous la forme (51), les solutions de l'équation (54) sont de la forme :

$$\phi(\vec{r}, t) = e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r} + i\omega t} \phi(z), \text{ avec } \vec{q} \text{ parallèle au plan Oxy} \quad (70)$$

Comme nous l'avons remarqué en (2.b) en prenant $P = 0$ et $g = 0$, la solution "localisée" de l'équation (54) conduit à une densité électronique non physique : *il est donc absolument nécessaire de tenir compte de la dispersion.*

b) Solution approchée des équations de Bloch

La solution cherchée pour $\phi(z)$ est une solution localisée, donc admettant une transformée de Fourier. La simplification que nous introduirons dans l'équation (54) est de prendre $P(n_0) = P(\bar{n})$; de cette façon nous tenons compte de la dispersion, mais non de la variation de cette dispersion dans l'espace. Cette simplification permet d'écrire une équation différentielle du premier ordre pour la transformée de Fourier $\phi(k_\perp)$ de $\phi(z)$:

$$\frac{d \log \phi(k_\perp)}{d k_\perp} = - \frac{d}{d k_\perp} \log \left[(q^2 + k_\perp^2)^{1/2} (\omega_q^2 + \gamma^2 k_\perp^2) \right] + i\lambda \left(1 - \frac{\omega^2 - i \omega g}{\omega_q^2 + \gamma^2 k_\perp^2} \right) \quad (71)$$

avec $\omega_q^2 = \omega_P^2 + \gamma^2 q^2$ et $\gamma^2 = \frac{P}{m}$

La solution de cette équation est

$$\phi(k_\perp) = \frac{\phi_0 \omega_q^2}{(\omega_q^2 + \gamma^2 k_\perp^2) \sqrt{q^2 + k_\perp^2}} \left(\frac{\gamma k_\perp + i \omega_q}{\gamma k_\perp - i \omega_q} \right)^{i\lambda} \frac{\omega^2 - i g \omega}{2 \gamma \omega_q} e^{i\lambda k_\perp} \quad (72)$$

Il est intéressant de garder le dernier facteur de cette transformée de Fourier sous forme intégrale, en vue d'en faire la comparaison avec le résultat RPA donné en appendice H, que l'on ne peut intégrer. Nous ferons de plus apparaître la constante diélectrique⁺ que nous noterons $\epsilon_B = 1 + 4\pi \alpha_B$ (α_B étant la polarisabilité correspondante), pour rappeler qu'elle est donnée par les équations de Bloch.

⁺ ϵ_B est une constante diélectrique avancée ($g > 0$); en particulier elle obéit à la relation de Kramers Kronig :

$$\text{Re} \left(\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} - 1 \right) = - \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \text{Im} \left[1/\epsilon(k, \omega') \right] \frac{d\omega'}{\omega' - \omega},$$

le signe (-) provenant du fait que g est positif.

$$\epsilon_B(\sqrt{q^2 + \xi^2}, \omega) = 1 - \frac{\omega^2 + \gamma^2 \xi^2}{\omega^2 - i \omega g} = 1 + 4\pi \alpha_B \quad (73)$$

La formule (72) s'écrit donc aussi :

$$\phi(k) = \phi_0 \frac{\omega^2}{(\omega^2 + \gamma^2 k^2) \sqrt{q^2 + k^2}} e^{i\lambda \int_0^{k_1} \frac{(\sqrt{q^2 + \xi^2}, \omega)}{4\pi \alpha_B} d\xi} \quad (74)$$

Donnons donc en parallèle le résultat (H.16) trouvé en appendice pour la même quantité par la méthode R P A :

$$\phi(k) = \phi_0 \exp \left[- \int_0^{k_1} \left(\frac{2\xi}{q^2 + \xi^2} \epsilon_{HF} + 2i\lambda \epsilon_{RPA} \epsilon_{HF} \right) d\xi \right] \quad (75)$$

$\epsilon_{HF}(\sqrt{q^2 + \xi^2}, \omega)$ et $\epsilon_{RPA}(\sqrt{q^2 + \xi^2}, \omega)$ sont ici les constantes diélectriques calculées dans les approximations de Hartree-Fock et RPA⁽³⁸⁾.

C) Stabilité de la solution obtenue

A partir des formules (71) et (72) nous pouvons calculer le temps de vie du mode obtenu. A l'aide de l'Appendice F et avec des calculs d'intégrales simples la quantité $\omega \tau$ s'écrit :

$$\omega \tau \approx \frac{\gamma^2}{\omega g \lambda^2} \quad (76)$$

Pour g nul la solution est stable : le champ $\vec{E}$ est partout en phase avec le déplacement $\vec{D}$.

Le cas $g = 0$ représente la limite idéale où il n'y a pas de perturbation extérieure au gaz d'électrons; parmi ces perturbations possibles nous pouvons citer : les collisions electron-phonon, les défauts cristallins, les impuretés.

Pour g non nul la grande valeur de λ ($\sim 10^4 \text{ Å}$) implique que $\omega \tau \ll 1$: le mode n'existe plus en temps qu'excitation élémentaire. La présence de g entraîne un déphasage prohibitif entre $\vec{E}$ et $\vec{D}$, si bien que l'énergie se dissipe en moins d'une période.

Nous pouvons essayer de voir ceci d'une autre façon pour ω positif et $k_{\perp}$ négatif, la présence de la constante phénoménologique g introduit dans $\phi(k_{\perp})$ un renforcement de la forme $\exp(-\frac{\lambda\omega g}{\gamma\omega_q} \operatorname{tg}^{-1} \frac{\gamma k}{\omega_q})$, donc favorise les modes se propageant vers les z positifs au détriment de ceux qui se propagent vers les z négatifs, éliminés par le facteur inverse. Cette question est aussi abordée en Appendice H, dans le cadre du traitement RPA.

La présence de g est l'équivalent classique de celle d'une partie imaginaire dans la constante diélectrique. Cependant la théorie trop approchée de Bloch ne donne pas de structure à cette atténuation qui en particulier ne dépend pas de la longueur d'onde; la définition du vecteur de coupure k_c est due à la théorie quantique de Bohm et Pines⁽⁷⁵⁾ ainsi qu'il l'est rappelé au début de ce chapitre III.

4°) Calcul du potentiel associé aux modes propres dans l'approximation de la phase stationnaire.

De l'étude précédente il ressort que la définition des modes localisés n'a de sens que si $g = 0$, c'est à dire si la constante diélectrique définie par l'équation (73) est réelle. Or nous savons par ailleurs que la constante diélectrique RPA, $\epsilon_{\text{RPA}}(k, \omega)$ d'un gaz d'électrons libres devient imaginaire pour $|k|$ supérieur au vecteur de coupure k_c ; au cause de la partie imaginaire de la constante diélectrique il n'est pas possible de définir des modes collectifs de durée de vie raisonnable ($\omega\tau \gg 1$). Ceci ne signifie pas pour autant que le concept de plasmons soit sans signification : en effet le paquet d'ondes associé au boson est l'intégrale sur ω avec un poids $f(\omega)$ des solutions $\phi(q, \omega, z)$. C'est ce paquet d'ondes cohérentes qui est créé par l'impact de l'électron : ceci explique que les singularités décrites dans les solutions précédentes n'apparaissent plus dans la solution donnée au paragraphe 2. Les conclusions de cette étude sont assez proches de celles de Roulet et Nozières⁽⁷⁰⁾ pour les atomes, dans lesquels il ne paraît pas non plus possible d'avoir des excitations collectives bien définies.

Nous pouvons néanmoins tenter de définir des pseudo-modes localisés en leur attribuant comme potentiel $\phi(z)$ donné par la formule (77), en supposant que les constantes diélectriques, entrant dans la définition de $\phi(k)$ sont réelles.

$$\phi(z) = \int e^{ik_{\perp}z} \phi(k_{\perp}) dk_{\perp} \quad (77)$$

La définition de tels modes correspond à une diagonalisation partielle de l'Hamiltonien du gaz d'électrons; en faisant une telle démarche on néglige une partie de l'interaction coulombienne, celle qui correspond aux vecteurs d'onde $\vec{k}$ tel que $|\vec{k}| > k_c$. Notons que le potentiel $\phi(z)$ n'a pas plus de réalité physique qu'une fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger; il n'est qu'un intermédiaire pour calculer des effets mesurables.

Les deux méthodes, équations de Bloch ou approximation de la phase aléatoire, donnent une transformée de Fourier $\phi(k_{\perp})$ qui comporte une phase variable avec $k_{\perp}$. Il faut calculer l'intégrale (77). La contribution la plus importante à cette intégrale provient des points $k_{0\perp}$ où la phase de $\phi(k_{\perp})e^{i k_{\perp} z}$ ne varie pas au premier ordre en $(k_{\perp} - k_{0\perp})$. L'approximation de la phase stationnaire⁽⁷⁷⁾ consiste à calculer l'intégrale (77) en effectuant l'intégration sur un développement limité autour de ces points.

L'approximation de la phase stationnaire a dans ce calcul une interprétation physique naturelle. A l'ordre utilisé des développements limités, la méthode RPA et celle des équations de Bloch linéarisées donnent les mêmes résultats. Nous traiterons donc les expressions (73) et (75) en parallèle, ce qui nous permettra de donner pour $\phi(z)$ une formule finale ne dépendant pas de la méthode utilisée.

a) Interprétation de la méthode de la phase stationnaire.

Prenons d'abord la forme (73) de $\phi(k_{\perp})$ donnée par la méthode des équations de Bloch, en supposant de plus que $g = 0$. La condition de phase stationnaire s'écrit :

$$\frac{z}{\lambda} + 1 - \frac{\omega^2}{\omega_q^2 + \gamma^2 k_{\perp}^2} = 0 \quad (78)$$

En choisissant l'origine comme le point où $\omega = \omega_q(0)$, et en effectuant un développement limité en $\frac{z}{\lambda}$ il vient :

$$k_{\perp 0}(z) = \pm \sqrt{\frac{-z \omega_q^2}{\lambda \gamma^2}} \quad (79)$$

La condition (94) s'écrit encore :

$$1 - \frac{\omega^2 n_o(z)}{q^2 \bar{n}} = 0, \text{ soit approximativement}^+ : \epsilon_B(\sqrt{k_\perp^2 + q^2}, \omega, z) = 0 \quad (80)$$

Ceci implique que le vecteur d'onde est localement celui annulant la constante diélectrique. Ce résultat est naturel : le vecteur d'onde k s'ajuste localement

afin que $\omega(\sqrt{q^2 + k_\perp^2}, z) = \omega$. Il est intéressant de comparer ce résultat, avec celui que l'on obtient en utilisant la formule (75) c'est à dire la méthode RPA.

La condition de phase stationnaire s'écrit alors :

$$- \frac{2k_\perp}{q^2 + k_\perp^2} \text{Im} \epsilon_{HF} - 2\lambda \text{Réal}(\epsilon_{RPA} \epsilon_{HF}) + z = 0 \quad (81)$$

Le traitement de cette formule est fait en appendice A; nous montrons également dans cette appendice qu'au voisinage de l'origine c'est à dire toujours pour $|z| \ll \lambda$, on peut faire le lien entre les deux méthodes. Ceci est illustré par la figure 31.

En écrivant $\mu = -\frac{2q\gamma^2}{\omega^2}$, on peut écrire dans les deux cas, en effectuant des développements limités autour de $k_{o\perp}$:

$$\begin{aligned} \phi(k_\perp) e^{ik_\perp z} = \phi_o \exp \int_0^{k_{o\perp}} \left(\frac{-\xi}{q^2 + \xi^2} - i \frac{\lambda \mu \xi^2}{2q} \right) d\xi + i k_{o\perp} z + \frac{i \mu k_{o\perp} \lambda}{2q} (k - k_{o\perp})^2 \\ + i \frac{\lambda \mu (k - k_{o\perp})^3}{6q} \end{aligned} \quad (82)$$

En posant $\eta^3 = \frac{2q}{\lambda \mu}$, le calcul fait en appendice G donne pour $\phi(z)$, les deux limites de la fonction

$$\phi(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \pi \eta \phi_o q k_o (q|z'|) \text{Ai}(\eta(z-z')) dz' \quad (83)$$

$\text{Ai}(x)$ étant la fonction de Airy.

+ La condition (80) n'est pas rigoureuse car γ^2 n'est pas proportionnel à $n_o(z)$ mais à $n_o^{2/3}(z)$.

Les parcours d'intégration sont représentés sur la figure 32.

Pour $z < q^2 \eta^{-3}$ on peut appliquer l'approximation de la phase stationnaire pour le dénominateur si bien que la formule (101) devient :

$$\phi(z) = \phi_0 \frac{2\pi q \eta}{\sqrt{q^2 - \eta^3 z}} \text{Ai}(\eta z) \quad (84)$$

Pour $(-z)$ grand la décroissance est en $\frac{1}{(\eta z)^{3/4}} \sin(\eta z)^{3/2}$, donc assez rapide.

Pour $z > q^2 \eta^{-3}$, les parcours 1 et 3 ne sont pas équivalents à cause de la coupure; nous pouvons cependant prévoir le comportement asymptotique en examinant le produit de convolution. La décroissance pour z grand est en $e^{-q^2 z}$.

REMARQUE. Forme de la fonction $\phi(z)$ pour $q \gg \eta$

Le traitement pour z voisin de l'origine ne suffit pas; en particulier quand $q \gg \eta$ la décroissance de $\phi(z)$ est trop lente pour que l'on puisse se contenter de ce traitement. L'approximation de la phase stationnaire donne

$k_0 = \sqrt{q^2 + k_{01}^2} > k_c$ à partir d'un certain z , ceci entraîne que la forme (83) n'est plus valable.

Nous ne ferons pas le calcul dans ce cas car la forme des modes est déjà tributaire du choix de $\phi(k)$. Nous indiquerons seulement le schéma possible de variation de $\phi(z)$, (Fig. 33).

5°) Discussion des résultats de l'expérience de Spalding, Villagrana et Chadwick.

Les détails de cette expérience ont été rappelés au début de cette partie C. Les données expérimentales nous ont servi à illustrer les résultats précédents. Nous regrouperons dans ce dernier paragraphe un certain nombre de résultats en les commentant.

Rappelons d'abord les paramètres relatifs à la formule (51), que nous pouvons tirer de cette expérience figurée sur la courbe 28. Nous écrivons donc :

$$n(z) = \bar{n} \left(1 + \frac{z}{\lambda}\right)$$

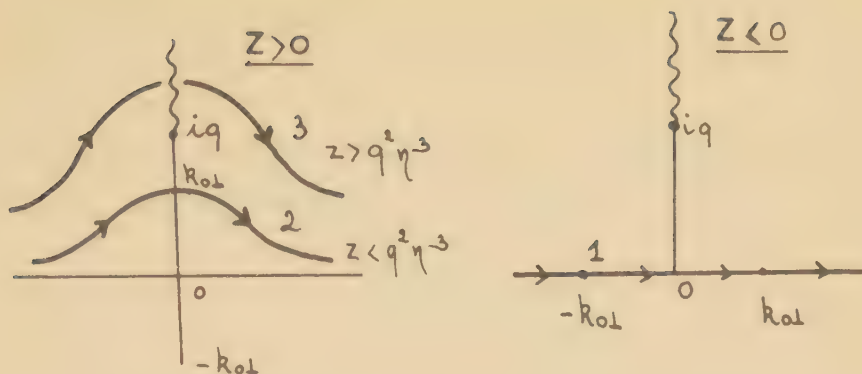


Fig. 32 : Transformation de Fourier par la méthode de la phase stationnaire : définition des parcours d'intégration.

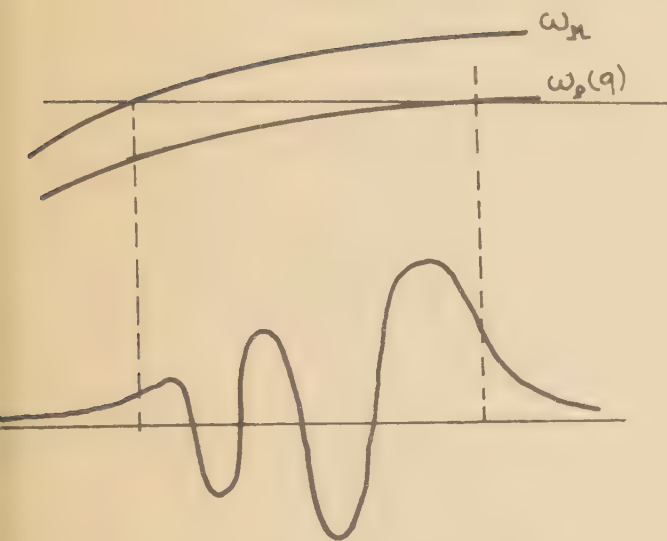


Fig. 33 : Forme probable de la fonction $\phi(z)$ dans le cas $k_c z q \gg n$

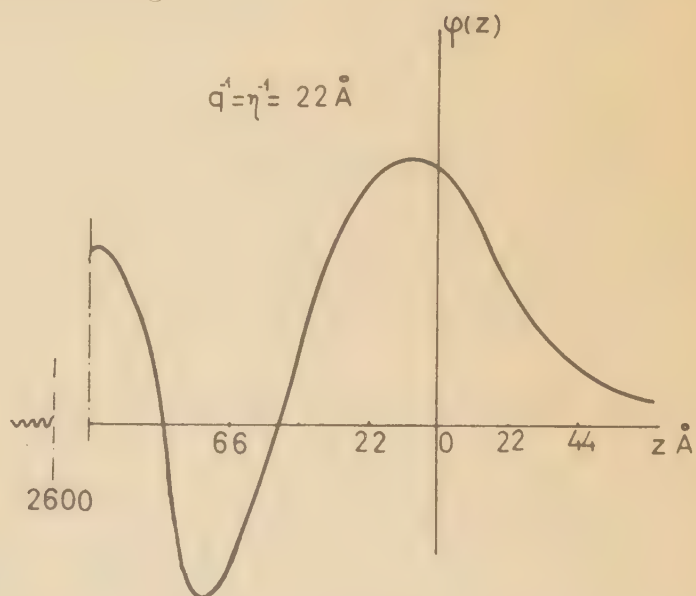


Fig. 34 : Fonction $\phi(z)$ dans le cas $q = n$. Les paramètres pris ici, sont tirés de la courbe 28.

avec les valeurs numériques suivantes :

$$\omega_p = 14.97 \text{ ev}$$

$$\bar{n} = 0.166 \text{ \AA}^{-3}$$

$$\lambda = 26 \text{ 000 \AA}$$

En ce qui concerne la diffusion des électrons nous avons vu que la perte locale $\hbar\omega$ mesurée correspond à la densité locale $n(r)$ par la formule :

$$n(r) = \omega^2(r) \frac{m}{4\pi e^2}$$

Le résultat essentiel concerne donc la précision spatiale de la mesure. Cette précision est limitée essentiellement par la largeur de raie plasmon $\hbar\omega_g$. En prenant pour l'aluminium $\hbar\omega_g = 0.8 \text{ ev}$ on peut estimer la précision de la mesure à $\frac{\lambda}{100}$, à condition de pouvoir déterminer les intensités de 5% près. Cette précision de 260 Å correspond à peu près à celle indiquée sur la figure 28. Il est à remarquer que cette précision dépend peu du soin avec lequel on filtre l'énergie.

Il y a néanmoins une autre cause d'erreur dans la méthode de mesure. C'est la dispersion de la fréquence ω en fonction du vecteur d'onde q , dispersion dont nous n'avons pas tenu compte dans ce traitement. Rappelons à ce sujet les limites dans lesquelles se situe le vecteur q , pour des électrons de 50 kev.

$$1.36 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < |q| < 1.18 \text{ \AA}^{-1}$$

Comme il y a deux ordres de grandeur entre ces deux limites nous remarquons que la moitié de la diffusion s'effectue dans un dixième de l'angle limite θ_c . Ceci se voit sur les formules (66) et (67) : l'intensité diffusée dépend de façon logarithmique de l'ouverture du diaphragme utilisé, pour sélectionner l'angle de diffusion. On a donc intérêt à perdre un peu d'intensité pour éliminer cette dispersion qui est surtout importante à grand angle.

Les autres résultats se rapportent à la définition des pseudo-modes localisés. Nous pouvons d'abord définir le paramètre

$$\eta = (\omega^2 / \lambda \gamma^2)^{1/3}, \text{ où } \gamma^2 = \frac{3}{5} \frac{V_F^2}{V_F^2}, V_F \text{ représentant l'énergie de Fermi des électrons.}$$

Dans le cas présent

$$\eta = 0.0455 \text{ \AA}^{-1} \quad \text{soit} \quad \eta^{-1} = 22 \text{ \AA}$$

En vertu de la dernière remarque concernant la diffusion des électrons, nous voyons que la moitié de cette diffusion met en jeu des modes pour lesquels q est de l'ordre de 2 à 3 η . Dans cette limite, le traitement que nous avons achevé au paragraphe 4 est correct. La courbe (36) donne la variation de $\phi(z)$ pour $q = \eta$. Dans ce cas les développements limités en fonction de z/λ sont bien justifiés à posteriori car la fonction $\phi(z)$ converge bien; pour $z = 2600 \text{ \AA}$ c'est à dire $z = 0.1 \lambda$, la fonction ne vaut plus que $\frac{1}{30}$ de la valeur à l'origine. Nous concluons cependant en disant que le traitement des modes localisés tel, que nous l'avons donné, est d'une validité très limitée si bien que cette question reste largement ouverte.

Conclusion sur la paragraphe C.

La perte caractéristique $\hbar \omega(\vec{r})$ subie par les électrons à la traversée d'un métal de densité électronique lentement variable conduit à la densité électronique locale du milieu par la formule $n(\vec{r}) = \frac{m}{4\pi e^2} \omega_P^2(\vec{r})$.

Cette dernière formule n'est correcte que pour les électrons libres, si bien qu'en pratique il faut faire un étalonnage préalable dans ces conditions on peut étendre la méthode aux densités rapidement variables en utilisant le rayonnement diffusé au voisinage de l'angle limite.

Les collisions des électrons sur les irrégularités du métal (imperfection du réseau, agitation thermique, ...) limitent la précision des mesures, bien plus que l'indétermination sur l'énergie introduite par l'appareil de mesure.

Cette perte localisée, variable avec le point d'impact de l'électron, ne correspond pas à un mode propre collectif du gaz inhomogène d'électrons, mais plutôt à un paquet cohérent d'excitations localisées. Au boson associé à ce paquet d'ondes nous pouvons encore donner le nom de plasmon.

CONCLUSION D'ENSEMBLE

Les résultats de cette thèse se regroupent en deux parties qui correspondent d'ailleurs aux deux derniers chapitres : pertes quasi-élastiques et pertes caractéristiques plasmons.

L'intérêt du premier domaine, mis en évidence par Castaing, Henri, El Hili et Henoc est lié à l'emploi d'un microscope électronique. En effet pour des mesures de diffusion inélastique, les neutrons lents sont des instruments nettement plus efficaces que les électrons car leur interaction avec le milieu étudié est faible. Le gros avantage de la microscopie électronique à filtrage de vitesse est de faire apparaître une cohérence, qui n'est plus seulement géométrique, entre les ondes partielles après diffusion inélastique. Curieusement le fait qu'un contraste subsiste dans la diffusion thermique a été longtemps nié, même après la première expérience de Castaing, Henri et El Hili, alors que le calcul n'est pas compliqué, à condition toutefois de supposer l'existence d'un pseudo-potentiel d'interaction à un électron. Néanmoins ce calcul donne des résultats en mauvais accord avec l'expérience : intensité trop faible et contraste généralement plus faible que celui observé expérimentalement mais dépendant fortement du potentiel utilisé. Bien qu'il ne soit pas possible d'expliquer toutes les expériences avec une seule hypothèse, ce dernier fait devrait être un encouragement pour raffiner la technique expérimentale vers une meilleure définition des vecteurs de diffusion, des pertes en énergie et des valeurs absolues des intensités, ou encore à effectuer des mesures sur des corps plus acrobatiques du point de vue expérimental, mais plus simples du point de vue théorique, en ce qui concerne en particulier les liens avec la Physique Atomique, comme le Lithium et le Béryllium.

A l'énergie de Fermi, qui est l'énergie la plus basse pour une expérience de diffusion, le choix du pseudo-potentiel est aussi critique ainsi que le montre la résistivité des métaux. Ce choix est évidemment déterminant pour la valeur absolue du terme à un phonon linéaire en température. Mais comme ce dernier calcul est compliqué par les formes habituellement tourmentées des surfaces de Fermi, et

qu'il est souvent plus facile de discuter des déviations par rapport à une loi, l'examen des déviations dues aux termes à plusieurs phonons devrait nous fournir un test appréciable sur la forme générale du pseudo-potentiel (que l'on peut cependant mesurer exactement en des points particuliers par d'autres méthodes : DHVA). Un effort de clarification reste encore à faire pour effectuer la jonction entre ces deux domaines d'énergie, en particulier une bonne mesure des facteurs de structure entre 10 et 1000 électron-volts serait un progrès qui permettrait de préciser la notion de pseudo-potentiel local dans le cristal. Sur ce dernier point des mesures absolues d'intensités diffusées en Microscopie Electronique à filtrage de vitesse seraient très utiles.

La seconde partie de ce travail, plus proche de la Physique des Solides est plus classique et probablement plus sûre en ce sens que si elle se préoccupe du mouvement des électrons, elle ne se soucie guère de celui des ions. L'emploi des électrons rapides est évidemment tout indiqué pour exciter les plasmons, car les photons ou les neutrons sont assez inefficaces. Notre but a surtout été de proposer des expériences sur les plasmons localisés car un certain nombre de problèmes, qui ne sont d'ailleurs pas particuliers aux plasmons, demeurent sur les modes de surface : temps de vie, profondeur de pénétration, emploi de constante diélectrique ou d'équations linéarisées. En utilisant des méthodes déjà anciennes, nous avons précisé ou obtenu un certain nombre de résultats.

La notion de plasmon de volume dans un précipité a été précisée et justifiée : la seule condition est en effet que le potentiel associé soit nul à l'interface et ait ses composantes de Fourier nulles pour les vecteurs d'onde supérieurs en valeurs absolues au vecteur de coupure k_c . Ceci justifie l'emploi de la technique de Microscopie Electronique à filtrage de vitesse pour observer les précipités jusqu'à des dimensions de l'ordre de quelques $2\pi k_c^{-1}$, soit quelques distances interatomiques.

Une mesure de la profondeur de pénétration des plasmons de surface semble possible en étudiant le dédoublement des franges d'extinction. Cette expérience pour le moment négative doit être confirmée pour pouvoir en conclure que la profondeur de pénétration est supérieure à la longueur d'onde de surface.

Notons que le même type d'expérience peut se faire avec d'autres excitations de surface en particulier phonons, mais elle est surement beaucoup plus difficile.

Les modes de surface dans les géométries sphériques et les limitations de la méthode semi-classique de Ferrell ou des équations de Bloch ont été précisés. Dans le cas original des bulles gazeuses dans les métaux, la présence de la surface extérieure se traduit théoriquement par une émission lumineuse dans le proche Ultra-violet, par désexcitation de plasmon, particulièrement intense. La présence des modes de plasmons de surface dans les bulles a été confirmée expérimentalement par Hénoc et Henry.

Enfin nous avons abordé le domaine en apparence plus compliqué, dans les principes, des plasmons dans les densités électroniques variables. S'il ne nous semble pas possible (bien que la démonstration sur ce point soit peu sûre) de définir les modes propres individuels, la notion de plasmon quasi-particule, paquet cohérent de modes propres garde son sens, et la perte d'énergie locale est bien définie et donne de façon biunivoque la densité électronique locale.

A P P E N D I C E A

DIFFUSION DES ELECTRONS PAR LES PHONONS STATIONNAIRES

Les échantillons étudiés au moyen de la microscopie électronique ont nécessairement une épaisseur limitée si bien que la quantification des phonons avec les conditions de Born Von Kerman (que nous avons utilisées au Chapitre II) est à priori mal adaptée, en particulier en ce qui concerne la direction $\vec{Oz}$ perpendiculaire à la surface. En toute rigueur il faut donc diagonaliser l'Hamiltonien phonon qui est limité nécessairement dans la direction Oz , avec des conditions stationnaires dans cette direction. Pour les deux autres directions cela n'a aucun intérêt en ce qui concerne le problème qui nous préoccupe.

Pour fixer les idées indiquons tout de suite la transformation canonique qui va diagonaliser notre Hamiltonien limité dans la direction Oz entre les deux plans $z = 0$ et $z = d$, et qui s'écrira en dehors de la perturbation de la surface :

$$A.1 \quad \vec{u}_i = \sum_{\vec{q}, \lambda} \vec{\epsilon}_{\vec{q}, \lambda} \left(\frac{N}{NM\omega_{\vec{q}, \lambda} 2C} \right)^{1/2} (a_{\vec{q}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp}} + a_{-\vec{q}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp}}) e^{i\vec{q}_{\parallel} \cdot \vec{R}_{i0}} \cos\{\vec{q}_{\perp} \cdot \vec{R}_{i0} + \delta(\vec{q})\}$$

Les notations sont toujours les mêmes, la constante C qui dépend de $\vec{q}$ est déterminée par :

$$A.2 \quad C = N^{-1} \sum_{R_{i0}} \cos^2\{\vec{q} \cdot \vec{R}_{i0} + \delta(\vec{q})\}.$$

En général C est donc de l'ordre de $1/2$. Le déphasage δ est fonction du vecteur d'onde $\vec{q}$ et sera discuté par la suite dans un modèle simple.

Les valeurs de $q_{\perp}$ sont limitées aux valeurs positives ou nulles et sont telles que :

A.3

$$q_{\perp} = n \frac{\pi}{d} - \frac{2\delta(q)}{d} \quad n \text{ entier positif ou nul.}$$

Il n'est pas nécessaire⁺ à priori de supprimer le mode $q_{\perp} = 0$, à cause de l'introduction de la surface. La solution (A.3) correspond à des modes symétriques ou antisymétriques selon les valeurs de n .

En écrivant le déplacement $\vec{u}_i$ de chaque atome (i) nous supposons que la réflexion des phonons sur la surface est spéculaire. Ceci ne signifie pas nécessairement que la surface est parfaitement propre : il peut très bien y avoir un réarrangement des atomes en surface ou encore une adsorption d'atomes étrangers. Il faut seulement que ce changement soit périodique et présente une régularité suffisante devant la longueur d'onde parallèle $\frac{2\pi}{q_{\parallel}}$.

Le résultat final, en particulier sur le contraste, donné par cette nouvelle quantification ne sera correct que si le libre parcours moyen $\bar{\Lambda}$ des phonons considérés a une composante $\Lambda_{\perp}$ selon $\vec{Oz}$ supérieure à l'épaisseur d . En effet les quantités calculées représentent des effets de volume : pour ajouter les amplitudes de diffusion correspondant aux deux ondes partielles $\exp i(\vec{q}_{\parallel} \vec{R}_{i0} + \vec{q}_{\perp} \vec{R}_{i0})$ et $\exp i(\vec{q}_{\parallel} \vec{R}_{i0} - \vec{q}_{\perp} \vec{R}_{i0})$ il est nécessaire que ces deux composantes restent cohérentes dans tout le volume.

Comme l'épaisseur d est de l'ordre de la distance d'extinction ξ_g , soit 500 Å dans l'aluminium et que $|q_{\perp}| \lesssim 0.1 q$, ceci signifie que le libre parcours moyen doit être de l'ordre de 5000 Å dans l'aluminium. Cette valeur est certainement beaucoup trop forte. A partir du travail de Larsson et al.⁽⁸³⁾ ce libre parcours moyen, à la température ambiante de 300°K, est de l'ordre de 60 à 100 Å. Même si cette extrapolation linéaire n'est pas

⁺ Le problème est en cela différent de celui des électrons dont la fonction d'onde est nécessairement nulle en dehors du cristal si bien qu'il faut qu'elle s'annule aux limites (si le puits de potentiel est infini).

Nous supposons que les atomes du plan $z = 0$ ou des masses $M + \Delta M = (1 + \beta)M$, et qu'ils subissent une contrainte de cisaillement supplémentaire $\gamma M \chi_2$, qui décrit le fait que la surface n'est pas entièrement libre.

En ce qui concerne la diffusion des électrons, seules nous intéressent les polarisations dans le plan Oxy. Avec un tel modèle les polarisations selon les trois axes sont d'ailleurs indépendantes. Nous ne prendrons donc que les équations décrivant le mouvement des composantes u^x des $\vec{u}_i$.

L'équation du mouvement de $u_{\ell_1, \ell_2, 0}^x$ s'écrit :

$$- (M + \Delta M) \omega^2 u_{\ell_1, \ell_2, 0}^x = M \chi_1 (u_{\ell_1+1, \ell_2, 0}^x + u_{\ell_1-1, \ell_2, 0}^x - 2u_{\ell_1, \ell_2, 0}^x) \\ + \chi_2 (u_{\ell_1, \ell_2+1, 0}^x + u_{\ell_1, \ell_2-1, 0}^x - (3+\gamma)u_{\ell_1, \ell_2, 0}^x)$$

A.4

L'équation du mouvement des $u_{\ell_1, \ell_2, 1}^x$, donne la relation de dispersion des phonons du volume. En écrivant d'ailleurs

$$u_{\ell_1, \ell_2, \ell_3}^x = A \exp\{i(\ell_1 \phi_1 + \ell_2 \phi_2) - i\omega t\} \cos(\ell_3 \phi_3 + \delta)$$

on trouve immédiatement la relation de dispersion

$$A.5 \quad \omega^2 = 2\chi_1(1 - \cos\phi_1) + 2\chi_2(1 - \cos\phi_2) + 2\chi_2(1 - \cos\phi_3)$$

Notons donc que $a\sqrt{\chi_1} = S_L$ et $a\sqrt{\chi_2} = S_T$ sont les célérités longitudinales et transversales du son.

La relation A.4 donne alors le déphasage décrit par la formule :

$$A.6 \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\sin \phi_3} \left[1 - \gamma - \cos \phi_3 + 2\beta \left\{ \frac{S_T^2}{S_L^2} (1 - \cos \phi_1) + (2 - \cos \phi_2 - \cos \phi_3) \right\} \right]$$

De cette formule nous ne conserverons que le cas $\beta = 0$ et discuterons uniquement le défaut de constante de force γ . L'équation A.6 s'écrit alors :

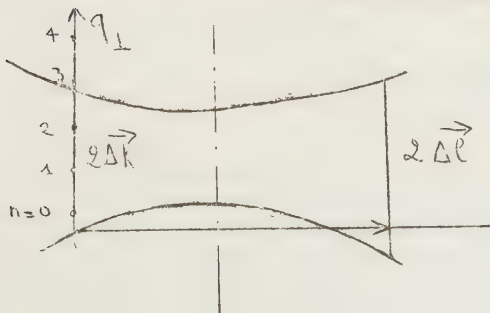
$$A.7 \quad \text{tg } \delta = \text{tg } \frac{q_{\perp} a}{2} - \frac{\gamma}{\sin q_{\perp} a}$$

Le déphasage δ ne dépend plus que de $q_{\perp}$. Nous remarquons immédiatement que si $\gamma \neq 0$, le déphasage pour $q_{\perp}$ petit est de $\frac{\pi}{2}$, alors qu'autrement ($\gamma = 0$) il est nul. La seconde remarque est que ce déphasage est relativement constant (égal à 0 ou $\frac{\pi}{2}$) dans le domaine des $q_{\perp}$ qui intéressent la diffusion des électrons et qui sont de l'ordre de quelques π/d . On pourra donc définir δ comme un paramètre constant et réécrire :

$$A.8 \quad q_{\perp} = n \frac{\pi}{d} - \frac{2\delta}{d} \quad \text{avec } q_{\perp} \geq 0$$

2. DIFFUSION DES ELECTRONS

Afin de ne pas compliquer l'exposition, nous nous limiterons au cas qui ne correspond pas à l'observation expérimentale, c'est-à-dire celui dans lequel le diaphragme est situé selon $\vec{OG}$. Nous savons alors que les processus intrabandes donnent une contribution nulle. Cette propriété est d'ailleurs fortuite et ne subsiste pas quand on change les facteurs de structure atomique. Nous pouvons d'ailleurs vérifier que cette propriété subsiste ici. Nous ne nous intéresserons donc qu'à l'amplitude des processus interbandes, en faisant l'approximation à deux ondes.



Posons toujours :

$$\gamma = 0.5(\Delta k + \Delta l)$$

$$\gamma' = 0.5(\Delta l - \Delta k)$$

Figure A.2

L'élément de matrice associé au phonon de vecteur d'onde $\vec{q} = \vec{q}_{\parallel} + \vec{q}_{\perp}$, s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle \vec{L} | V_I(\vec{q}) | \vec{k} \rangle &\propto \sqrt{\frac{2n_{q,\lambda}+1}{\omega_{q,\lambda}}} \vec{g} f(\vec{g}) \sum_{R_{i0}} \sum_{\epsilon=\pm 1} \epsilon \exp\{i\epsilon(\vec{\Delta} \cdot \vec{d} - 2\vec{\gamma} \cdot \vec{R}_{i0})\} \\ &\times \{ \exp i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{i0} + \delta) + \exp -i(\vec{q} \cdot \vec{R}_{i0} + \delta) \} \end{aligned}$$

A.9

Nous pouvons considérer que le premier facteur ne dépend pas de $q_{\perp}$ et nous préoccuper uniquement des sommations sur ϵ et R_{i0} .

Rappelons la relation qu'il est important d'utiliser exactement :

$$\sum_{R_{i0}} \exp i \vec{\Delta} \cdot \vec{R}_{i0} = N_{\perp} \exp \frac{i}{2} \Delta d (\sin \Delta d / 2) / \Delta d / 2$$

A.10

Cette relation n'est évidemment correcte que si Δa est petit, mais c'est bien le cas.

En se servant de la valeur (A.8) de $q_{\perp}$ il vient alors pour une transition faisant intervenir un phonon de vecteur perpendiculaire $q_{\perp} = n \frac{\pi}{d} - \frac{2\delta}{d}$:

$$\langle \vec{L} | V_I(n) | \vec{k} \rangle \propto 2i \frac{\sin(\frac{n\pi}{2} + y)}{\sqrt{C(n)}} \left\{ \frac{\sin(\frac{n\pi}{2} - x - \delta)}{\frac{n\pi}{2} - x - \delta} + \frac{\sin(\frac{n\pi}{2} + x - \delta)}{\frac{n\pi}{2} + x - \delta} \right\}$$

A.11

$$\begin{aligned} \text{où nous avons pose } x &= \frac{1}{2}(\vec{\Delta} \cdot \vec{k} + \vec{\Delta} \cdot \vec{\ell})d = \gamma d \\ y &= \frac{1}{2}(\vec{\Delta} \cdot \vec{\ell} - \vec{\Delta} \cdot \vec{k})d = \gamma' d. \end{aligned}$$

Le calcul de la constante $C(n)$ qui entre dans la formule (1) est simple, on trouve :

A.12

$$C(n) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{\sin 2\delta}{n\pi - 2\delta} \right\}$$

L'intensité totale diffusée $I(d) \propto \sum_q |\langle \vec{L} | V_I(q) | K \rangle|^2$ sera donc :

A.13

$$I(d) \propto d \sum_{n>0} \frac{\sin^2(\frac{n\pi}{2} + y)}{1 - \frac{\sin 2\delta}{n\pi - 2\delta}} \left\{ \frac{\sin^2(\frac{n\pi}{2} - x - \delta)}{(\frac{n\pi}{2} - x - \delta)^2} + \frac{\sin^2(\frac{n\pi}{2} + x - \delta)}{(\frac{n\pi}{2} + x - \delta)^2} \right. \\ \left. + 2(-)^n \frac{\sin(\frac{n\pi}{2} - x - \delta) \sin(\frac{n\pi}{2} + x - \delta)}{(\frac{n\pi}{2} - \delta)^2 - x^2} \right\}.$$

Remarque.

Il faut remarquer que cette formule est écrite dans la direction $\vec{OG}$ c'est-à-dire là où les processus intrabandes donnent une contribution nulle. Remarquons cependant qu'elle est aussi correcte dans la direction perpendiculaire à $\vec{OG}$. En effet dans cette direction $\vec{\Delta k} = \vec{\Delta \ell}$ donc $y = 0$. Ceci indique que seuls les termes n impairs de la somme (A.13) interviennent. Alors que pour les processus intrabandes ce seront les termes n pairs : il n'y a donc pas interférences entre les deux types de transitions, même dans la direction perpendiculaire à $\vec{OG}$.

Il est commode de séparer dans la somme (A.13) les termes n pair et n impair. De plus, afin de simplifier les calculs nous traiterons uniquement les cas $\delta = 0$ et $\delta = \frac{\pi}{2}$ qui correspondent aux deux valeurs possibles du déphasage (A.6) pour les faibles valeurs de q .

Pour de telles valeurs du déphasage $C(n) = \frac{1}{2}, 1$ ou 0 , et on peut effectuer facilement les sommations en se servant de l'identité :

A.14

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{\sin x \sin y}{(n\pi + x)(n\pi + y)} = \frac{\sin(x - y)}{(x - y)}$$

Le fait d'avoir pris des déphasages égaux à 0 ou $\pi/2$ permet, en écrivant autrement les termes de la somme (A.13), de prendre les sommes de $-\infty$ à $+\infty$.

Par exemple pour $\delta = \frac{\pi}{2}$, calculons la somme (A.13) pour n impair.

Le terme $n = 1$ qui correspond à $q = 0$ doit être exclu. Il reste en posant $n = 2p+1$

$$I_{\text{imp.}}(d) \propto \sum_{p=1}^{\infty} \cos^2 y \left[\frac{\sin^2 x}{(p\pi-x)^2} + \frac{\sin^2 x}{(p\pi+x)^2} + 2 \frac{\sin^2 x}{(p\pi)^2 - x^2} \right]$$

$$\propto \cos^2 y \left[1 - \frac{\sin 2x}{2x} \right]$$

Il vient finalement la même formule pour $\delta = 0$ et $\delta = \frac{\pi}{2}$.

$$A.15 \quad I(d) \propto d \left\{ 1 - \cos(\vec{\Delta l} - \vec{\Delta k}) \vec{d} \frac{\sin(\vec{\Delta l} + \vec{\Delta k}) \vec{d}}{(\vec{\Delta l} + \vec{\Delta k}) \vec{d}} \right\}$$

Ce résultat est un peu décevant, car il ne tient plus compte de la valeur de δ .

Nous noterons donc la diffusion donnée par les processus interbandes dans le cas où on suppose que les phonons sont parfaitement stationnaires :

$$A.16 \quad I_R(d) = \frac{\pi}{4} \hbar^2 \frac{\rho_d}{M} \frac{2}{f^2} \frac{k_D^2}{K_B \theta_B} \frac{1}{\theta_D} \left(- \frac{2g^2 f^2}{\delta^2 K^2} \log \left(1 - \frac{\delta^2 K^2}{4q^2 f^2} \right) f^2(g) \right)$$

$$\left[1 - \cos(\vec{\Delta l} - \vec{\Delta k}) \vec{d} \frac{\sin(\vec{\Delta l} + \vec{\Delta k}) \vec{d}}{(\vec{\Delta l} + \vec{\Delta k}) \vec{d}} \right]$$

Ainsi que nous l'avons remarqué cette formule est aussi correcte dans la direction perpendiculaire à $\vec{OG}$, mais n'a été démontrée que pour $\delta = 0$ ou $\delta = \frac{\pi}{2}$.

L'intensité (A.16) représente une oscillation amortie avec la période $\xi'_g = \frac{2\pi}{\gamma}$, avec $\gamma = |\vec{\Delta k} + \vec{\Delta l}|$. Avec la définition du contraste que nous avons donnée, nous trouvons donc un contraste qui diminue comme l'inverse de l'épaisseur d . C'est donc une variation assez différente de celle que nous avons calculée au

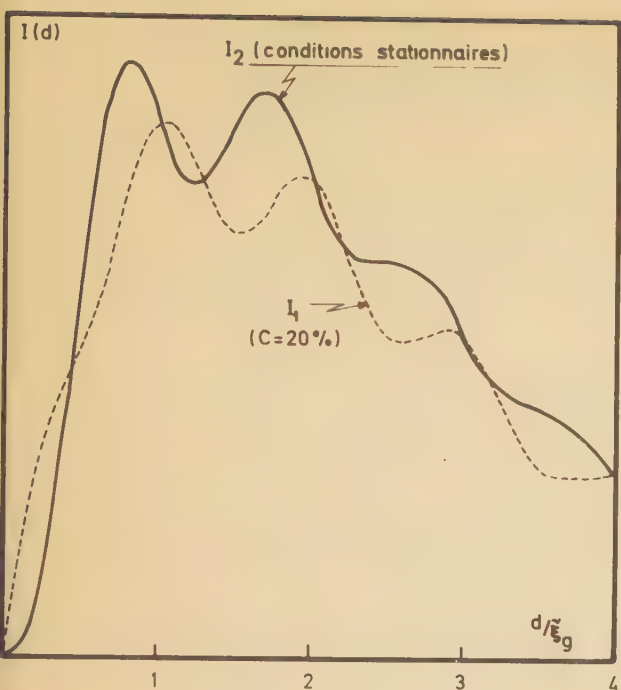


Fig. A.3 : Comparaison du résultat I_2 donné par les conditions de quantification stationnaires, avec la forme sinusoïdale habituelle I_1

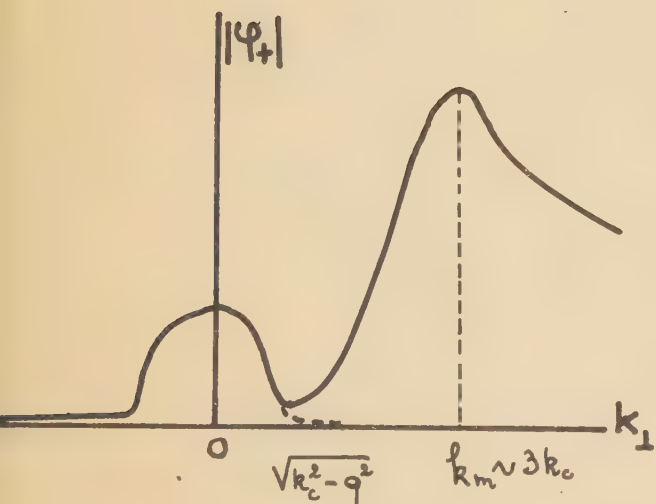


Fig. H.1 : Forme de la fonction $\phi_+(k_1)$ obtenue en RPA.

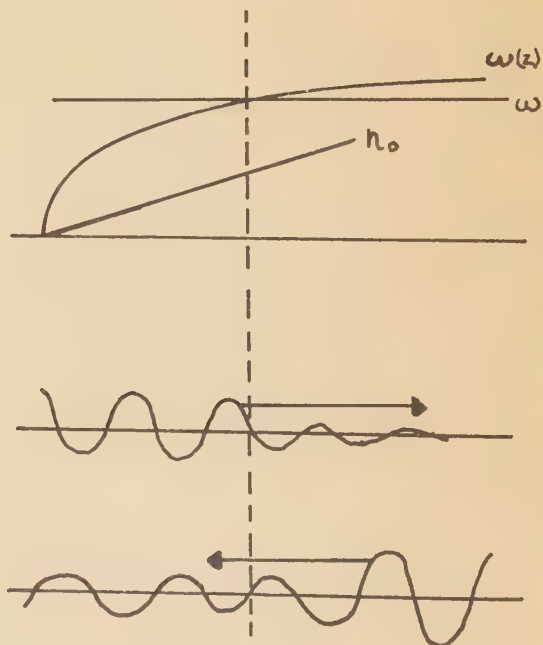


Fig. H.2 : Interprétation schématique de la fonction $\phi_+(k_1)$ obtenue en RPA.

chapitre II du moins en apparence. En effet est-il possible expérimentalement de faire la différence entre les deux types de variation ?

Afin de discuter ce point nous avons comparé sur la figure (A.3) les deux formes, corrigées par un coefficient d'absorption normale⁺ en prenant $\vec{\Delta k} = \vec{\Delta l}$

$$A.17 \quad I_1(d) = A \left\{ \frac{C}{2} \cos(2\Delta k d) + 1 - \frac{C}{2} \right\} e^{-\mu d}$$

$$A.18 \quad I_2(d) = A \left\{ 1 - \frac{\sin 2\Delta k d}{2\Delta k d} \right\} e^{-\mu d}$$

Le contraste C est pris égal à 20 % dans la formule (A.17). Nous avons gardé $\mu = 0.8 \xi_g^{-1}$. Les deux courbes sont en définitive assez semblables, mais il semble cependant qu'il soit possible de les distinguer en remarquant que les maxima de la forme I_2 sont décalés de $-\frac{1}{4}\xi_g$ par rapport à ceux de la forme I_1 . Remarquons néanmoins que pour interpréter les courbes expérimentales il faut tenir compte d'un terme d'absorption anormale $\exp(\pm \Delta \mu d)$ dans la formule (A.17), et que d'autre part il est assez difficile de connaître exactement les paramètres $\vec{\Delta l}$ et $\vec{\Delta k}$. Il paraît donc possible de faire correspondre n'importe quelle courbe expérimentale aussi bien à la forme (A.17), qu'à la forme (A.18).

Pour conclure rappelons que si cet effet de phonons stationnaires ne doit pas être complètement exclu à priori, il n'en reste pas moins fort improbable à cause du libre parcours moyen des phonons à la température ambiante. Cependant comme les effets de libre parcours moyen sont difficiles à intégrer dans les calculs ainsi que nous l'avons vu au paragraphe (II.C.2) le traitement de cet appendice n'est peut-être pas très éloigné de la réalité. Dans ce cas il serait possible d'expliquer le contraste observé dans la diffusion thermique, mais malheureusement pas d'avoir la valeur du déphasage δ .

⁺ Pour les processus interbandes seul le coefficient d'absorption normal doit intervenir, le coefficient d'absorption anormale s'éliminant dans l'élément de matrice.

A P P E N D I C E B

INFLUENCE DE L'ETENDUE DU DIAPHRAGME

Les formules (16) et (17) sont approchées, en particulier elles ne sont plus valables quand le vecteur q devient comparable à σ : on retombe dans le cas discuté par Takagi⁽¹²⁾ pour lequel les processus interbandes masquent les intrabandes. Ces derniers sont indépendants de la position du diaphragme, tandis que les interbandes sont proportionnelles à la moyenne de $\frac{1}{q^2}$ sur la position du diaphragme (fig.4). Nous négligerons la variation de $\frac{1}{q^2}$ sur l'étendue du diaphragme.

On démontre facilement que :

$$B.1 \quad \left\langle \frac{1}{q^2} \right\rangle = - \frac{4f^2}{\delta^2 K^2} \log \left(1 - \frac{\delta^2 K^2}{4q^2 f^2} \right)$$

La limite de l'intensité associée aux transitions interbandes correspond à la limite de q^{-2} qui est t_0^2 .

Les processus intrabandes se calculent à partir de la formule (21). Il faut tenir compte du fait que s et σ ne varient pas de la même façon selon que l'on se déplace suivant $OG(0x)$ ou perpendiculairement, $(0y)$. En désignant par $\phi + \Delta\phi$ l'angle de $\vec{q}'$ avec $0x$, $\phi = (\vec{q}, \vec{OG})$ il viendra :

$$Intra \propto \left\{ \cos^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} \left| f(q) - \frac{\theta_B}{2} \text{ to } g f(g) \right|^2 + \sin^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} \left| f(g) + g \frac{\partial f}{\partial g} \right|^2 \right\}$$

B.2

$$+ \{ \cos^2(\phi + \Delta\phi) \} + \{ \cos^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} f^2(q) + \sin^2 \vec{\gamma} \cdot \vec{d} f^2(g) \} \langle \sin^2(\phi + \Delta\phi) \rangle$$

Il est aisé de démontrer que

$$\langle \cos^2(\phi + \Delta\phi) \rangle = \left(1 - \frac{\delta^2 K^2}{16 f^2 q^2} \right) \cos^2 \phi + \frac{\delta^2 K^2}{16 f^2 q^2} \sin^2 \phi .$$

A P P E N D I C E C

INTEGRATION SUR ξ DE $L(\eta, \xi)/\xi$

La dépendance du potentiel est uniquement en η , l'intégration sur ξ donnera toujours la fonction $L(\eta)$, dont nous pouvons donner les développements en série :

$$\begin{aligned} \eta < \frac{1}{2} \quad L(\eta) = & \frac{\pi^2}{2} - \left(\frac{(\log 2)^2}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2^2 2^2} + \dots + \frac{1}{n^2 2^n} + \dots \right) \\ & + \frac{(\log 2(1-\eta))^2}{2} + \frac{1}{2(1-\eta)} + \dots + \frac{1}{n^2 (2(1-\eta))^n} + \dots \\ & - 2 \left(\frac{\eta}{1-\eta} + \frac{\eta^3}{3^2 (1-\eta)^3} + \dots \right) - \left(2\eta + \dots + \frac{(2\eta)^n}{n^2} + \dots \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \eta > \frac{1}{2} \quad L(\eta) = & \left(\frac{(\log 2)^2}{2} + \frac{1}{2} + \dots + \frac{1}{n^2 2^n} + \dots \right) + \frac{(\log(2\eta))^2}{2} \\ & + \frac{1}{2\eta} + \dots + \frac{1}{n^2 (2\eta)^n} + 2 \left(\frac{1-\eta}{\eta} + \frac{1}{3^2} \frac{(1-\eta)^3}{\eta^3} + \dots + \frac{1}{(2n+1)^2} \left(\frac{1-\eta}{\eta} \right)^{2n+1} \right) \\ & - \left(2(1-\eta) + \dots + \frac{(2(1-\eta))^n}{n^2} + \dots \right) \end{aligned}$$

On vérifie que les deux sommes sont équivalentes pour $\eta = 0.5$. Afin de rendre compte des valeurs suivantes de $L(\eta)$:

$$L(0) = \frac{\pi^2}{2} \approx 5 \quad \frac{\partial L(0)}{\partial \eta} = -4$$

$$L(0.5) \neq 1.5$$

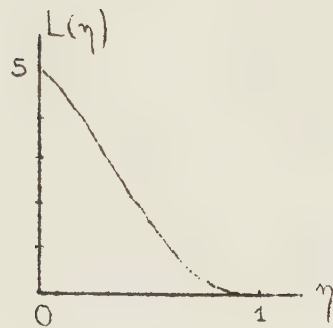
$$L(1) = 0 \quad \frac{\partial L}{\partial \eta} = 0 \quad \frac{\partial^2 L}{\partial \eta^2} \neq +4$$

Nous approximerons $L(\eta)$ par le polynome :

$$L(\eta) = (\eta-1)^2(-2\eta^3 - 7\eta^2 + 6\eta + 5)$$

soit

$$L(\eta) = -2\eta^5 - 3\eta^4 + 18\eta^3 - 14\eta^2 - 4\eta + 5.$$



APPENDICE D

Déviations au premier ordre en température par rapport à la loi de Borélius-Gruneisen.

El	θ_D en °K	T_F en °K	ρ_1^N à 0°C x $10^6 \Omega \text{cm}$	ρ_1^U à 0°C x $10^6 \Omega \text{cm}$	$\rho_1 = \rho_1^U + \rho_1^N$ à 0°C		ρ_2^N / ρ_1^N à 0°C	ρ_2^U / ρ_2^N	ρ_2 / ρ_1 à 0°C	$-\Delta\rho'/\rho_1$		$(\Delta\rho' + \rho_2)/\rho_1$	
					Théor.	Exp.				à 0°C	à T_F	à 0°C	à T_F
Li	400	459	2.0	14.	16.	8.5	0.07	6.4	0.064	0.095	0.20	-0.03	-0.09
Na	160	370	3.5	28.	31.5	4.27	0.09	6.7	0.077	0.17	0.24	-0.09	-0.14
K	100	355	5.5	41.	46.5	6.3	0.17	6.4	0.15	0.35	0.48	-0.20	-0.22
Ca	230	1033	0.66	15.	15.6	3.6	0.03	26.	0.034	0.07	0.31	-0.04	-0.28
Al	370	953	0.37	5.	5.37	2.5	0.03	29.	0.062	0.078	0.38	-0.02	-0.16
Cu	315	1356	0.38	2.9	3.2	1.55	0.016	7.	0.015	0.028	0.18	-0.01	-0.135
Ag	215	1233	0.46	3.9	4.36	1.5	0.017	7.	0.014	0.031	0.17	-0.017	-0.11
Au	170	1336	0.40	3.4	3.8	2.04	0.015	7.	0.012	0.03	0.17	-0.018	-0.11
Pb	70	600	1.0	13.	14.	19.3	0.08	36.	0.21	0.32	0.75	-0.11	-0.30

Tableau D.1 : Résultats avec le potentiel de Thomas-Fermi.

ρ_1^N Résistivité théorique due aux processus normaux.

ρ_2^N " " " Umklapp.

$\Delta\rho'$ Correction négative due à la variation du facteur de Debye-Waller.

Element	P_1^N $\bar{a}$ 0°C $\times$ $10^6 \Omega\text{cm}$	P_1^U $\bar{a}$ 0°C $\times$ $10^6 \Omega\text{cm}$	$P_1^N + P_1^U$ $\bar{a}$ 0°C $\times$ $10^6 \Omega\text{cm}$	P_2^N/P_1^N $\bar{a}$ 0°C	P_2^U/P_1^U $\bar{a}$ 0°C	P_2/P_1 $\bar{a}$ 0°C	$-\Delta P'/P_1$		$(\Delta P' + P_2)/P_1$		
	$\bar{a}$ 0°C	$\bar{a}$ T_F	$\bar{a}$ 0°C	$\bar{a}$ T_F							
Jones D.2.	Li	0.58	0.83	1.41	0.04	2.5	0.058	0.07	0.15	-0.012	-0.05
	Na	0.93	1.3	2.23	0.05	2.5	0.062	0.12	0.17	-0.06	-0.08
	K	1.5	2.7	4.2	0.10	2.5	0.12	0.23	0.32	-0.11	-0.16
	Cu	0.13	0.22	0.35	0.01	2.8	0.014	0.021	0.14	0.007	-0.07
	Ag	0.15	0.25	0.4	0.012	2.8	0.017	0.025	0.13	-0.008	-0.05
	Au	0.15	0.22	0.35	0.01	2.8	0.014	0.023	0.13	-0.01	-0.06
Animalu - Heine D.3	Li	0.7	8.0	8.7	0.034	20.	0.058	0.095	0.20	-0.04	-0.10
	Na	1.63	0.55	2.18	0.029	1.1	0.045	0.072	0.11	-0.03	-0.05
	K	0.99	0.09	1.08	0.051	0.5	0.07	0.11	0.15	-0.04	-0.06
	Cu	0.33	0.28	0.61	0.0081	3.7	0.019	0.037	0.16	-0.018	-0.09
	Ag	0.33	0.97	1.30	0.011	15.	0.045	0.063	0.30	-0.018	-0.18
	Pb	0.27	0.95	1.22	0.051	4.4	0.13	0.20	0.47	-0.07	-0.18
	Sn	0.23	0.25	0.48	0.011	5.7	0.035	0.049	0.097	-0.014	-0.03

Tableaux D.2 et D.3.

Résultats avec les pseudo-potentiels de Jones (Tableau D.2) et de Animalu-Heine (Tableau D.3).

A P P E N D I C E E

CONDITIONS AUX LIMITES1. COMPORTEMENT ASYMPTOTIQUE DES FONCTIONS

La solution générale de l'équation :

$$E.1 \quad (z - z(\omega))(\ddot{v} - q^2 v) + \dot{v} = -C \frac{\delta(z - Z_0)}{z - z(\omega)}$$

est, en tenant compte de la propriété du wronskien de $W(K_0, I_0) = z - z(\omega)$

$$E.2 \quad v = -C \left[\theta(z - Z_0) K_0\{q(z - z(\omega))\} I_0\{q(Z_0 - z(\omega))\} + \theta(Z_0 - z) K_0\{q(Z_0 - z(\omega))\} I_0\{q(z - z(\omega))\} \right] + A I_0 + B K_0$$

Pour $-\frac{1}{2}\pi < \arg z < \frac{3}{2}\pi$, les comportements asymptotiques respectifs de I_0 et K_0 sont (42) :

$$E.3 \quad I_0(z) = \frac{e^z}{(2\pi z)^{1/2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-)^m \{0, m\}}{(2z)^m} + i \frac{e^{-z}}{(2\pi z)^{1/2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\{0, m\}}{(2z)^m}$$

$$E.4 \quad K_0(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} e^{-z} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\{0, m\}}{(2z)^m} \quad \text{avec } \{v, m\} = \frac{\Gamma(v+1+1/2)}{m! \Gamma(v-m+\frac{1}{2})}$$

En prenant comme nouvelle fonction $\tilde{I}_0 = I_0 - \frac{i}{\pi} K_0$ on ne change pas le wronskien. En réécrivant la relation E.2 avec $\tilde{I}_0$, la solution nulle pour $-\infty$ et $+\infty$ est $A = B = 0$.

De plus on pourra écrire partout pour $|z|$ grand

$$E.5 \quad K_0 \tilde{I}_0 = \frac{1}{2z}.$$

2. RACCORDEMENT DES FONCTIONS POUR UNE DENSITE ELECTRONIQUE PLUS PHYSIQUE

La figure (27b) donne la géométrie considérée. La valeur minimum de q étant $q_m \propto 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, les formes asymptotiques sont utilisables :

- si $\text{Im } z(\omega) > 1000 \text{ \AA}$, c'est-à-dire pour $\lambda \propto 10^4 \text{ \AA}$: $g > 0.05$
- ou si Z_0 est assez loin des points a et b.

Dans ce cas nous prenons les formes asymptotiques :

$$I_0(z) = \frac{e^z}{(2\pi z)^{1/2}} \quad K_0(z) = \left(\frac{\pi}{2z}\right)^{1/2} e^{-z}$$

Aux points A et B il faut raccorder les fonctions et leur dérivée

$$\text{La dérivée } \left(\frac{e^{qz}}{(2\pi zq)^{1/2}} \right)' = q \frac{e^{qz}}{(2\pi zq)^{1/2}} - \frac{1}{2z} \frac{e^{qz}}{(2\pi zq)^{1/2}} .$$

Nous voyons que si $\left| \frac{1}{2(a-z(\omega))} \right| \ll q$, on peut se contenter de raccorder les fonctions au point A, les dérivées étant alors pratiquement égales. L'erreur faite sera en $\left| \frac{1}{2q(a-z(\omega))} \right| \ll 1$.

La condition précédente est toujours satisfaite pour les facteurs g et les énergies considérées.

On peut alors vérifier que l'on obtient $A = B = 0$.

CALCUL DU TEMPS DE VIE

La perte d'énergie par unité de temps⁽⁴³⁾ est l'intégrale dans tout l'espace de $-\operatorname{div} \vec{S} = \frac{1}{4\pi} (\vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t})$ (en négligeant le champ magnétique). Pour calculer cette intégrale Q avec un potentiel $\phi(r,t)$ de la forme :

$$F.1 \quad \phi(r,t) = \int \exp i(k_{\perp} z + \omega t - \vec{q} \cdot \vec{x}) \phi_{+}(k_{\perp}) dk_{\perp} + cc ,$$

il faut prendre une expression pour la polarisabilité $\vec{P}$. Nous prendrons :

$$F.2 \quad \vec{D} = - \vec{\nabla} \phi(r,t) + 4\pi\rho\vec{r} \quad \text{où}$$

$$F.3 \quad 4\pi\rho = - \nabla^2 \phi(r,t)$$

On vérifie que le terme $\vec{\nabla} \phi(r,t)$ donne une contribution nulle ; il reste :

$$F.4 \quad Q = \frac{S}{4\pi} \{ - 2\pi\omega \int dx dy (\vec{q} \cdot \vec{r}) \phi_{+}^{*}(k_{\perp}) \phi_{+}(k_{\perp}) + c.c. \quad dk_{\perp} \\ + \omega \left(\int \phi_{+}^{*}(k'_{\perp}) \phi_{+}(k_{\perp}) k'_{\perp} \cdot z e^{i(k_{\perp} - k'_{\perp})z} dk_{\perp} dk'_{\perp} dz + c.c. \right) \}$$

Le premier terme semble donner une contribution dépendant de l'origine de $\vec{r}$. Cela provient du fait que pour un échantillon fini la forme F.I n'est plus correcte ; il faut prendre

$$F.5 \quad \phi(r,t) = \frac{1}{2} \{ \phi(r, \vec{q}, t) + \phi(r, -\vec{q}, t) \}$$

et quantifier $\vec{q}$ correctement (fig.21). On vérifie alors que ce terme est nul.

En effectuant une intégration par partie qui suppose que $\phi(\pm \infty) = 0$, il reste alors :

$$F.6 \quad Q = S\omega \text{ Réel } i \int_{-\infty}^{+\infty} (k_{\perp}^2 + q^2) \phi_{+}^{*} \frac{d\phi_{+}}{dk_{\perp}} k_{\perp} dk_{\perp} .$$

L'énergie du mode étant

$$F.7 \quad E_T = \gamma\omega = 2E_P = S \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{+}^{*}(k_{\perp}) \phi_{+}(k_{\perp}) (k_{\perp}^2 + q^2) dk_{\perp} ,$$

il reste :

$$F.8 \quad \omega\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} (k_{\perp}^2 + q^2) \phi_{+}^{*}(k_{\perp}) \phi(k_{\perp}) dk_{\perp} / \text{Réel } i \int (k^2 + q^2) \phi_{+}^{*} \frac{d\phi(k_{\perp})}{dk_{\perp}} k_{\perp} dk_{\perp} .$$

A P P E N D I C E G

CALCUL DE $\phi(z)$ PAR LA METHODE DE LA PHASE STATIONNAIRE

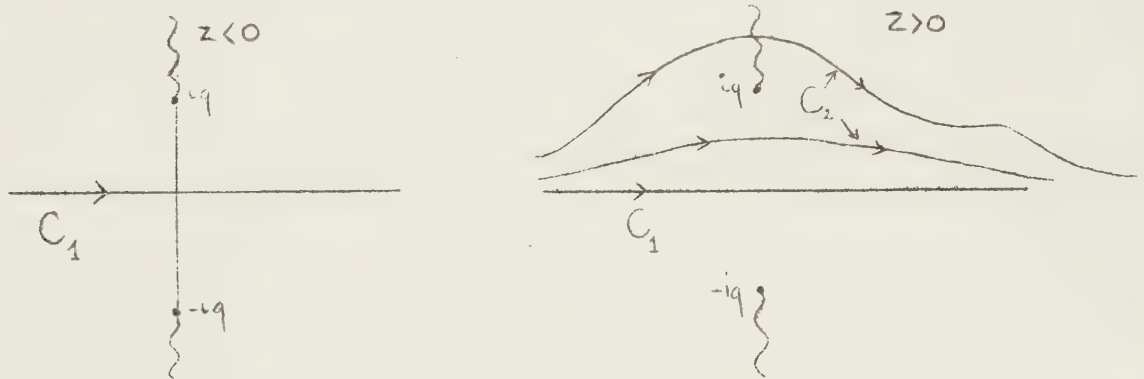
On a l'identité suivante pour $k_0 = (-\eta^3 z)^{1/2}$:

$$G.1 \quad \int_0^{k_0} \eta^{-3} \xi^2 d\xi + k_0 z + \eta^{-3} k_0 (k - k_0)^2 + \frac{\eta^{-3}}{3} (k - k_0)^3 = \frac{\eta^{-3}}{3} k^3 + kz$$

Pour le calcul de $\phi(z)$ nous pouvons séparer dans la transformée de Fourier le terme $\frac{1}{\sqrt{q^2 + k_\perp^2}}$ qui possède des poles à $\pm iq$.

Pour $z < 0$: nous séparons l'intégration de $-\infty$ à $+\infty$ sur $k_\perp$ en deux, autour de chaque point $k_{0\perp}$, cependant l'identité (G.1) montre que l'intégration entre $-\infty$ et $+\infty$ peut être restaurée.

Remarquons cependant que pour $z < 0$ l'approximation de la phase stationnaire peut être étendue au dénominateur de $\phi(k_\perp)$: ceci permet de prévoir la forme asymptotique de $\phi(z)$.



Pour $z > 0$: le parcours C_2 étant équivalent à C_1 (car nous avons enlevé le facteur $(q^2 + k_\perp^2)^{-1/2}$, nous pouvons appliquer le développement de phase stationnaire autour de $k_{0\perp}$, ce qui nous conduit au premier membre de l'identité (1), puis nous pouvons revenir au parcours C_1 .

En utilisant les deux formules

$$\text{Ai}(x) = \frac{1}{2\pi\eta} \int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left(\frac{\eta^3 k^3}{3} + kx\right) dk$$

et

$$K_0(|qx|) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\pi \cos qx}{\sqrt{q^2 + k^2}} dk ,$$

nous pouvons écrire :

$$\text{G.2} \quad \phi(z) = \pi\eta\phi_0 q \int_{-\infty}^{+\infty} K_0(|qz'|) \text{Ai}\{\eta(z-z')\} dz'$$

ETUDE DES MODES DE PLASMONS LOCALISES PAR LA
METHODE DE LA PHASE ALÉATOIRE

L'ambition du présent traitement est de tenir compte plus correctement des formes exactes des constantes diélectriques locales. En particulier il est bien évident que la constante diélectrique RPA calculée par Ljeldhard⁽³⁸⁾ est bien plus tourmentée que celle que nous avons introduite par le traitement avec les équations de Bloch. Néanmoins comme les résultats du présent calcul ne sont pas à la mesure de la complexité de son exposition et de la brutalité des approximations faites, nous l'avons reporté en Appendice.

a. APPROXIMATION DU CHAMP MOLECULAIRE

Nous traiterons ce problème comme un problème à un corps en exprimant l'équation dynamique de la matrice densité $\rho(t)$ dans un hamiltonien comprenant un potentiel $v(r,t)$, établi adiabatiquement à partir du temps⁺ $t = -\infty$ ⁽⁷⁶⁾ :

$$H.1 \quad i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H, \rho\}$$

En supposant que la réponse $\rho_1(t) = \rho - \rho_0$ du système est linéaire en $v(r,t)$, approximation du même ordre que celle de la constante diélectrique, il vient :

$$H.2 \quad i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = \{H_0, \rho_1\} + \{V, \rho_0\}$$

⁺ La démarche est inverse de celle du paragraphe (III.C) dans laquelle nous regardions la relaxation.

Pour une dépendance de $\rho_1(t)$ et $V(r,t)$ en $e^{i\omega t + \eta t}$ (avec $\eta \rightarrow 0^+$) il vient entre les états $|i\rangle$ et $|j\rangle$ du système non perturbé d'énergies E_i et E_j :

$$H.3 \quad \langle i | \rho_1 | j \rangle = \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j + \hbar(\omega - i\eta)} \langle i | V | j \rangle .$$

Les potentiels associés aux modes propres sont les solutions de l'équation de Poisson en absence de charge extérieure. En tenant compte du fait que V est réel on obtient :

$$H.4 \quad V(r,t) = V_+(r)e^{i\omega t + \eta t} + V_-(r)e^{-i\omega t + \eta t} ,$$

V_+ et V_- obéissant aux équations self-consistantes :

$$H.5 \quad \nabla^2 V_+ = -4\pi e^2 \sum_{i,j,\sigma} \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j - \hbar\omega - i\eta} \langle j | V_+ | i \rangle \psi_{i\sigma}^+(r) \psi_{j\sigma}(r)$$

$$H.5' \quad \nabla^2 V_- = -4\pi e^2 \sum_{i,j,\sigma} \frac{f(E_i) - f(E_j)}{E_i - E_j + \hbar\omega + i\eta} \langle j | V_- | i \rangle \psi_{i\sigma}^+(r) \psi_{j\sigma}(r)$$

b. SOLUTION APPROCHEE

Les équations (45) ne sont résolubles exactement que pour le cas des électrons libres⁽⁷⁵⁾. Comme nous prévoyons des modes localisés, nous devons nous intéresser au comportement de $V(r,t)$ près de l'origine⁺ : la validité du traitement sera confirmée à posteriori si les modes sont localisés autour de l'origine.

a. Approximation sur les fonctions d'ondes

Nous pouvons faire un traitement dans un volume Ω restreint

⁺ L'origine sera précisée par la suite : c'est essentiellement $z(\omega)$, défini en (III.C.3), c'est-à-dire le point z où $\omega_q(z) = \omega$

autour du point $z = 0$; si N est le nombre d'électrons dans le volume Ω nous prendrons comme fonctions d'ondes approchées d'énergie $E_k = \hbar^2 k^2 / 2m$:

$$\text{H.6} \quad \psi_k(\vec{r}) = \sqrt{\frac{n_o(r)}{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{pour } E_k \leq E_F$$

$$\text{H.6'} \quad \psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{pour } E_k > E_F$$

avec la densité d'état $\frac{\Omega}{(2\pi)^3}$

β. Solution près de l'origine $z = 0$

Les approximations (H.6) et (H.6') donnent :

$$\text{H.7} \quad \nabla^2 V = \sum_{k,p,\sigma} \frac{f(E_k) - f(E_{p+k})}{E_p - E_{p+k} - \hbar\omega + i\eta} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sqrt{n_o(r)} \frac{1}{N\Omega} W_1(\vec{k})$$

avec

$$\text{H.8} \quad W_1(k) = \int d^3r V(r) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \sqrt{n_o(\vec{r})}$$

En prenant la limite pour $\eta \rightarrow 0^+$, ceci peut se réécrire :

$$\text{H.9} \quad \nabla^2 V = \frac{1}{N} \sum_k k^2 4\pi\alpha(k, \omega, 0) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} W_1(k) \sqrt{n_o(r)}$$

où nous définissons $4\pi\alpha(k, \omega, \vec{r})$ comme la polarisabilité locale. L'équation H.9 s'écrit dans le cas d'une densité de la forme (III.51)

$$\text{H.10} \quad \nabla^2 V = \frac{1}{(2\pi)^3} \frac{\Omega}{N} \int d^3k \bar{n} 4\pi\alpha(k, \omega, 0) \sqrt{1 + \frac{z}{\lambda}} W(k) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

avec $\omega(k) = (\bar{n})^{-1/2} W_1(k)$

Notons qu'une approximation du genre Thomas-Fermi, aurait conduit à écrire l'équation :

$$H.11 \quad \nabla^2 V = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k \, 4\pi\alpha(k, \omega, \vec{r}) \frac{\sqrt{\bar{n}}}{\sqrt{n(r)}} W(k) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}},$$

qui est équivalente à (H.10) à condition d'écrire que :

$$H.12 \quad 4\pi\alpha(k, \omega, r) = 4\pi\alpha(k, \omega, 0) \frac{n(r)}{\bar{n}},$$

relation qui est vraie pour k grand, ou pour $k = 0$ et $\omega \sim \omega_p$.

γ. Solution pour la transformée de Fourier

Les solutions de l'équation (H.10) sont de la forme (H.4), soit :

$$H.13 \quad V_+(r, t) = - |e| \exp i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{x}) \phi(z)$$

L'intérêt du présent traitement portant sur le comportement à l'origine nous pouvons faire un certain nombre de manipulations sur l'équation (H.10) : développements limités en z/λ et intégrations par parties. En particulier :

$$H.14 \quad W(\vec{k}) = (2\pi)^2 \delta(\vec{k}_{//} - \vec{q})(1 + \frac{i}{2\lambda} \frac{\partial}{\partial k_{\perp}}) \phi(k_{\perp})$$

Il vient finalement l'équation :

$$H.15 \quad \phi(k_{\perp}) - \frac{i}{\lambda} \frac{k_{\perp}}{2} \phi(k_{\perp}) - \frac{i}{2\lambda} \frac{\partial}{\partial k_{\perp}} \phi(k_{\perp}) = -4\pi\alpha(k, \omega, 0) \{ \phi(k_{\perp}) + \frac{i}{2\lambda} \frac{\partial}{\partial k_{\perp}} \phi(k_{\perp}) \}$$

La solution de cette équation est :

$$H.16 \quad \phi(k_{\perp}) = \phi_0 \exp \left\{ - \int_0^{k_{\perp}} \left(\frac{2\xi}{q^2 + \xi^2} \epsilon_{HF} + 2i\lambda \epsilon_{RPA} \epsilon_{HF} \right) d\xi \right\}$$

. Remarques.

- Si dans les équations RPA nous ne tenons pas compte de η , nous obtenons la solution (H.16) où la constante diélectrique se réduit à sa partie réelle $\epsilon_1(k, \omega)$.

- La solution (H.16) ne décrit pas un problème physique réel, toujours parce que la densité peut devenir négative : mais si $\phi(z)$ décroît rapidement ce sera une bonne approximation pour décrire les modes localisés.

- Si on suppose la constante diélectrique indépendante de $(q^2 + \xi^2)^{1/2}$, pour la fréquence telle que $\epsilon_{\text{RPA}}(\omega, 0) = 0$ on retombe sur la solution $\phi(k_\perp) \propto (q^2 + k^2)^{1/2}$ soit en transformée de Fourier $\phi(z) = K_0(q|z|)$.

- La transformée de Fourier de $\phi_-(z)$ est obtenue en remplaçant ϵ par ϵ^* . On vérifie que $\phi_-(k_\perp) = \phi_+^*(-k_\perp)$.

c. STABILITE DES MODES OBTENUS

Même en faisant tendre η vers zéro la constante diélectrique ϵ_{RPA} devient imaginaire à partir d'un vecteur d'onde k_c .

Il n'est pas possible de faire un calcul de la quantité $\omega\tau$, à cause des difficultés introduites par la forme compliquée de la constante diélectrique (fig. 30). Comme dans le cas traité au paragraphe (III.3.c), la transformée de Fourier $\phi(k)$ comprend

paradoxalement un renforcement : $\exp \int_0^{k_\perp} \frac{4\lambda\epsilon_2}{(2-\epsilon_1)^2 + \epsilon_2^2} d\xi$ pour

$k_\perp > \sqrt{k_c^2 - q^2}$, renforcement qui cesse à partir d'un vecteur k_m . Ceci est indiqué sur la figure (H.1).

En examinant la forme (F.7) de l'appendice F, et en se reportant aux formules (H.15 et 16) on peut prévoir que

$$\omega\tau \propto \gamma/\omega\lambda^+.$$

Les modes décrits par la formule (H.16) ne sont pas stables. La même interprétation qu'en (III.3.c) s'applique ici⁺⁺ : les ondes $\exp i(\omega t + k z)$ favorisées sont celles se dirigeant vers les z négatifs, c'est-à-dire vers une région où leur fréquence ω est supérieure à la fréquence locale. Ceci est schématisé sur la figure (H.2).

d. ESSAI DE CALCUL DE LA FONCTION $\phi(z)$.

Nous garderons la fonction $\phi(k)$ telle qu'elle est donnée par la formule (H.16), mais en la limitant aux vecteurs d'onde k tel que $\sqrt{k_{\perp}^2 + q^2} \leq k_c$, k_c étant le vecteur de coupure.

Nous prendrons ainsi :

$$\text{H.17} \quad \tilde{\phi}_+(k_{\perp}) = \phi_+(-|k_{\perp}|) = \phi_-(|k_{\perp}|) = \tilde{\phi}_-(k_{\perp})$$

et nous calculerons la fonction (H.18) $\phi(z) = \int e^{ikz} \tilde{\phi}(k_{\perp})$ dans l'approximation de la phase stationnaire.

La condition de phase stationnaire s'écrit alors :

$$\text{H.19} \quad -\frac{2k_{\perp}}{q^2 + k_{\perp}^2} \operatorname{Im} \epsilon_{\text{HF}} - 2\lambda \operatorname{Réel}(\epsilon_{\text{RPA}} \epsilon_{\text{HF}}) + z = 0$$

Avec l'approximation H.17 il n'y a toujours que deux points $\pm |k_{0\perp}|$ qui répondent à cette condition, les autres étant dans la région $\epsilon_2 \neq 0$ et donnant une transformée de Fourier $|\phi(k_{\perp})|$ très petite (figure H.1).

⁺ Pour des considérations d'homogénéité. Le terme $\frac{1}{\lambda}$ provient de $\frac{d\phi}{dk_{\perp}}$. La puissance de λ est 1, car le renforcement introduit par l'intégration est limité à k_m , au lieu de $+\infty$, dans le cas du § 3.

⁺⁺ Notons que l'interprétation est inversée car la constante diélectrique définie est maintenant retardée.

α. Recentrage du traitement

Dans l'équation (H.19) l'origine $z = 0$ est le point où on prend la constante diélectrique soit $\epsilon(k, \omega, 0)$ avec $k = \sqrt{k_{\perp}^2 + q^2}$. A l'origine l'équation (H.19) donne $\epsilon_{\text{RPA}}(k, \omega) = 0$, soit $\omega_k = \omega$, c'est-à-dire le vecteur d'onde k correspondant à la fréquence ω .

Pour $|z| \ll \lambda$: la solution de (H.19) est en première approximation $\epsilon_{\text{RPA}}(k, \omega, 0) = \frac{z}{\lambda}$. En faisant comme au paragraphe (4b.δ) le lien avec l'approximation de Thomas-Fermi :

$$4\pi\alpha(k, \omega, z) = 4\pi\alpha(k, \omega, 0)\left(1 + \frac{z}{\lambda}\right)$$

l'équation (H.19) donne :

$$\text{H.20} \quad \mathcal{E}(k, \omega, z) = 0$$

c'est-à-dire encore le vecteur d'onde correspondant au vecteur $k(\omega, z)$ local.

On peut trouver le point z_0 tel que la condition $\mathcal{E}(k, \omega, 0) = \frac{z_0}{\lambda}$, équivalente à $\mathcal{E}(k, \omega, z_0) = 0$, soit satisfaite pour $k = q$. Le point est encore le point où $\omega(q, z_0) = \omega$.

Comme l'origine est laissée libre, nous pouvons recentrer la solution au point z_0 . Ceci va nous permettre d'écrire des développements limités.

β. Développement limité

Au voisinage de $z = 0$, nous écrivons :

$$\frac{d\epsilon}{dk_{\perp}} = \frac{k_{\perp}}{q} \frac{d\epsilon}{dq} \quad \text{avec } q > 0, \quad \text{en posant } \mu = -\frac{dq}{dq}$$

$$\frac{d^2\epsilon}{dk^2} \sim -\mu \frac{1}{q}, \quad \epsilon = -\frac{k_{\perp}^2}{2q} \mu$$

La solution de l'équation (H.19) est $k_0 = \pm \sqrt{\frac{-2qz}{\mu\lambda}}$.

γ. Lien avec la méthode de Bloch

Si nous faisons le lien avec la méthode de Bloch, en prenant pour ϵ_{RPA} la forme approchée, valable pour $k_{\perp}$ voisin de zéro :

$$\text{H.21} \quad \epsilon_{\text{RPA}}(k, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 + \gamma^2 k^2}{\omega^2}, \text{ nous voyons que } \mu = - \frac{2q\gamma^2}{\omega^2},$$

si bien que dans l'approximation de la phase stationnaire le développement autour des points $\pm k_{10}$ va s'écrire :

$$\begin{aligned} \text{H.22} \quad \phi(k_{\perp}) e^{ik_{\perp} z} &= \phi_0 \exp \int_0^{k_{01}} \left(\frac{-\xi}{q^2 + \xi^2} - i \frac{\lambda \mu \xi^2}{2q} \right) d\xi + i k_{01} z + \frac{ik_{01} \lambda}{2q} (k_{\perp} - k_{01}) \\ &\quad + i \frac{\lambda \mu (k_{\perp} - k_{01})^3}{6q} \end{aligned}$$

On peut alors calculer l'intégrale (H.18). Ceci est fait en appendice G.

BIBLIOGRAPHIE

- 1) voir par exemple Electron Microscopy of Thin crystals Butter worths London (1965)
- 2) BETHE H.A., Ann. Phys. Lpz. 87, 55 (1928).
- 3) voir par exemple WU et OHMURA - Quantum Mechanics.
- 4) MITTLEMAN M.H. et WATSON K.M., Phys. Rev. 113, 198 (1959).
- 5) HASHIMOTO H, HOWIE A., et WHELAN M.J., Phil. Mag. 5, 967 (1960).
Proc. Roy. Soc. A 269, 80, (1962).
- 6) KAMIYA Y. et UYEDA R., J. Phys. Soc. Japan, 16, 1361 (1961).
- 7) CASTAING R. et HENRY L., C.R. Acad. Sc. 255, 76-78 (1962)
- 8) WATANABE H. et UYEDA R., J. Phys. Soc. Japan 17, 569 (1962).
- 9) CASTAING R., EL HILI A. et HENRY L., C.R. Acad. Sc. 262, 169-172 (1966)
- 10) HOWIE A., Proc. Roy. Soc. , A 269, 80, (1962).
- 11) FUJIMOTO F. et KAINUMA Y., J. Phys. Soc. Japan 18, 496-503 (1963).
- 12) TAKAGI S., J. Phys. Soc. , Japan 13, 287 (1958).
- 13) HALL C.R. and HIRSCH P.B., Proc. Roy. Soc. A 286, 158-177 (19).
- 14.a) CASTAING R., EL HILI A. et HENRY L. , C.R. Acad. Sc. 262, 1051-1054 (1966)
- 14.b) EL HILI A. Thèse Paris (1967)
- 15) CUNDY S.L., METHERELL A.F. et WHELAN M.S., Phil. Mag. 15, 623 (1967).
- 16) CASTAING R., HENOC P. et HENRY L. Colloque de Microscopie Electronique, Bruxelles(1967).
- 17) CASTAING R., HENOC P. HENRY L. et NATTA M., C.R. Acad. Sc. 265, 1293 (1967).
- 18) HENOC P., NATTA M., HENRY L. et CASTAING R., C.R. Acad. Sc. 276, 756 (1968).
- 19) NATTA M., Jour. de Phys. 29, 337 (1968).
- 20) voir par exemple, PINES D., Elementary Excitations in Solids.
- 21) GLAUBER R.J., Phys. Rev. 98, 1693 (1968).
- 22) voir par exemple MESSIAH A., Mécanique quantique - Dunod.
- 23) voir par exemple SAADA Microscopie Electronique des Lames Minces cristallines, Masson.
- 24) BORIE B. Acta. Cryst. 14, 566 (1961).
- 25) Reference 20, page 151.
- 26) CAILLET M. et OFFRET S. , J. de Phys. 28, 451 (1967).
- 27) IBERS J.A. et VAISHTAIN B.K. Intern. Tables for X Ray Crystallography.

- 28) Reference 1, page 91.
- 29) BROWN H.N. et BAUER E., Fifth International Congress for electron Microscopy AA.14.
- 30) BROWN H.N. et BAUER E., J. Appl. Phys. 35, 3080 (1964).
- 31) FRANZAK E. and BAILYN M., Phys. Rev. 126, 2033, (1962).
- 32) JONES H. Handbuch der Physik, XIX, p.250.
- 33) BAILYN M., Phys. Rev. 121, 1336 (1961).
- 34) GERRITSEN A.N., Handbuch der Physik, XIX, p.171.
- 35) NATTA M., Jour. de Phys. 29, 1019, (1968).
- 36) BLOCH F., Zeits. Phys. 52, 607 (1928).
- 37) BORRMANN G., Z. Phys. 42, 157 (1941).
- 38) LINDHARD J., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat.fys. Medd.28, 8 (1954).
- 39) PHAN VAN LOC, AYROLES R. et MAZEL A., J. Microscopie, 7, 5-10 (1968).
- 40) HENOC P. à paraitre.
- 41) HENRENREICH, Fundamentals in Electron Microscopy.
- 42) WATSON G.N., Theory of Bessel Functions, Cambridge (1958).
- 43) LANDAU and LIFTSHITZ, Electrodynamics of Continuous Media .
- 44) voir par exemple : PICK R. , Thèse- Rapport C.E.A. R 2820 (1965).
- 45) voir par exemple: KELLER M., Zeit. f. Phys. 164, 274 (1961).
- 46) voir par exemple , REICH R., Thèse Paris (1965).
- 47) ANIMALU A.D.E. et HEINE V., Phil. Mag. 12, 1249 (1965).
- 48) NOZIERES P. et D. PINES, Phys. Rev. 109, 762 (1958).
- 49) voir par exemple PINES - The Many Body Problem.
- 50) NOZIERES P. et PINES D., Nuovo Cimento X, 9, 470 (1958).
- 51) MOTT N.F. Proceedings of the Tenth Solvay Congress, Brussels, Belgium (1954).
- 52) FERRELL R.A., Phys. Rev. 101, 554 (1956).
- 53) RITCHIE R.H., Phys. Rev. 106, 874 (1957).
- 54) BLOCH F. Z. Phys. 81, 363 (1933).
- 55) JENSEN H, Z. Phys. 106, 620 (1937).
- 56) FERRELL R.A., Phys. Rev. 111, 1214 (1958).
- 57) STERN E.A. and FERRELL R.A., Phys. Rev. 120, 130 (1958).
- 58) GABOR D. Phil. Mag. 1, 1 (1956).
- 59.a) RITCHIE R.H. and ELDRIDGE H.B., Phys. Rev. 126 (1962) 1935.

- 59.b) RITCHIE R.H. and MARUSAK A.L. Surf. Sc. 4, 234 (1966).
- 60.a) FEDDERS P.A., Phys. Rev. 153, 438 (1967).
- 60.b) FEDDERS P.A. Phys. Rev. 165, 165 (1968).
- 61) FEIBELMAN P.J. Phys. Rev. 176, 551 (1968).

- 63) voir par exemple, EHRENREICH H. and PHILIPP H.R. Phys. Rev. 128, 1622(1962).
- 64) KAWABATA A. and KUBO R., J. Phys. Soc. Japan 21, 1765 (1966).
- 65) CREUZBURG Z. Phys. 194, 211 (1966).
- 66) FUJIMOTO F. KOMAKI and ISHIDA K., J. Phys. Soc. Japan 23, 1186 (1967).
- 67) NATTA M., Solid State Communication 7, 823 (1969).
- 68) voir par exemple ANGOT A. Complements de Mathématiques p. 333.
- 70) ROULET B. et NOZIERES P. Jour. de Phys. 29, 167 (1968).
- 71) SPALDING D.R., VILLAGRANA R.E. and CHADWICK G.A., Proceedings of the Fourth European Regional Conference on Electron Microscopy. Rome 1968.
- 72) HOHENBERG P. and KOHN W. Phys. Rev. 136, B865 (1964).
- 73) KOHN W. and SHAM L.J., 140 A, 1133 (1965).
- 74) SHAM L.J. and KOHN W. 145, 561 (1965).
- 75) PINES D. and BOHM D. , Phys. Rev. 85, 338 (1952).
- 76) EHRENREICH H. and COHEN M.H. Phys. Rev. 115, 786 (1959).
- 77) voir par exemple, KOSTER G.F. 95, 1436 (1954).
- 78) AGRANOVICH V.M. et MEKHTIEV M.A., Soviet Physics, Solid State, 10, 2304(1969)
- 79.a) CUNDY S.L., METHERELL A.J.F. and WHELAN M.J. Proceedings of the Fourth European Regional Conference on Electron Microscopy, Rome(1968).
- 79.b) CUNDY S.L., même conférence.
- 80) NATTA M., Colloque de Lille sur les surfaces (1969). à paraître Jour. de Phys.
- 81) HENRY L. et HENOC P. , Colloque de Lille sur les surfaces (1969), à paraître dans Jour. de Physique.
- 82) LEVY V., BERAILLLOU, ESPINASSE J. et SEJOURNE S., 10ème Colloque de Métallurgie
- 83) LARSON K.E., HOLMRYD S. and DAHLBORG D. Inelastic Scattering of neutrons in Solids and Liquids. Inter. Atomic Energy Agency , Vienna (1961).
- 84) TOULOUSE G. et FRIEDEL J., Proc. of the Conf. on the calculation of the properties of Vacancies and Interstitials. N.B.S. publication 287, 141 (1966).
- 85) DOBRZYNSKI L., Thèse de 3ème cycle Orsay (1968).
- 86) CHILDS et WEINTROUB, Proc. Phys. Soc. 63B, 267 (1950).
- 87) WHITE G.K., Phys. Let. 8, 294 (1964).
- 88) DUGDALE J.S. and GUGAN D. Proc. Royal Soc. A270, 186 (1962).
- 89) STAFLEU et de VROOMER, Phys. St. Sol. 23, 675 (1967).

